

CHEMICAL REACTIONS IN IONIC MATRICES - A TRANSLATION

(Received 9 August 1968)

I. C. Hisatsune^{*1, *2}

^{*2} Visiting Professor, 1968. Department of Chemistry, Faculty of Science,
University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo.

Abstract: same as abstract on the cover page.

1. Introduction

Thermogravimetric analysis (TGA) is the most common experimental technique used today to study quantitatively the chemical kinetics of reactions occurring in the solid state. However, this method of following the kinetics has several disadvantages, the three most serious ones being as follows. First, only chemical reactions accompanied by weight changes can be examined by TGA. Since such reactions must necessarily involve at least two phases and are, therefore, heterogeneous, TGA data are not only difficult to interpret but are sometimes conflicting. The requirement of weight changes, in addition, rules out the study of interesting reactions such as geometrical isomerizations and polymerization of monomers. Second, reactions of low melting salts and salts with relatively high vapor pressures are not suitable for study by the standard TGA method. Among such compounds are many organic and inorganic salts whose decomposition mechanisms may be relatively simple. Kinetic data from reactions of such compounds may be more readily subjected to theoretical calculations and may serve as models for the reactions of more complex salts. Finally, since no single chemical species in the reaction stoichiometry is followed directly during the reaction, TGA results generally do not provide sufficient information concerning the reaction mechanism nor do they allow the identification of transient species produced during the reaction. Differentiation of reactions occurring at the surface of the solid from those actually occurring in the solid is also not readily possible with data from the TGA studies.

In order to overcome some of the difficulties and limitations of TGA described above, we need another experimental technique to study chemical reactions in the solid state. One approach, which appears promising, is to carry out a reaction directly inside a pressed alkali halide disk¹ and to follow the kinetic changes by spectroscopy. Although these pressed disks are being used regularly to obtain the infrared spectra of solid compounds, the possibility of using them in solid state kinetic studies has attracted very little attention of spectroscopists. Prior to the appearance of our first report² on such an investigation, there had been only two other kinetic studies with these disks. Bent and Crawford³ described in 1957 a thermal decomposition study of nitrate esters in a pressed KBr disk. Soon thereafter in 1960, a successful trapping of large organic free radicals in a KCl matrix at liquid nitrogen temperature was reported by Chilton and Porter.⁴ More recently, Pitts et al. studied the photo-reduction of a ketone in a KBr disk.⁵ In these studies, the solutes which were dispersed into the disks were large non-ionic organic compounds. Although such compounds may have been of immediate interest to these investigators, they nevertheless involve experimental difficulties which tend to obscure the important features

"This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited."

of the pressed disk method of studying solid state chemical reactions. For example, large molecules can become distorted when they are pressed with the matrix salt, and these distortions can lead to intensity and frequency anomalies in their spectra.⁶ Their spectra and their kinetic data, therefore, may be difficult to interpret and are most likely affected by the sampling technique. These major difficulties may have kept spectroscopists from generally adopting the disk method and also have discouraged chemists from using the disks in quantitative kinetic studies. It is apparent that a real test of the pressed disk method has not yet been made and that simple ionic compounds, both organic and inorganic, should be used for this purpose.

Since 1960 we have been using in our laboratory pressed alkali halide disks as matrices for solid state chemical kinetic studies and for the isolation of unstable chemical species including free radicals. In these tests we used relatively simple ionic compounds with known infrared spectra. If the spectra of the solute ions were known, then their changes can be identified with distortions of the solute ion, and from frequency shifts information concerning the environment of the solute ion can be deduced. Another advantage of using simple ionic compounds is that their reaction mechanisms may be simple. The products of such reactions may readily be identified, and the reaction stoichiometry and mechanism may be established more easily. Furthermore, if free radicals are produced in such reactions, some of them are likely to be ionic. It should be possible, therefore, to trap such ion radicals in an ionic matrix even at room temperature.

Among compounds selected for investigation, there were some whose decomposition kinetics had been or can be studied by TGA. These compounds allow comparison between the TGA method and the spectroscopic method with pressed disks. In this paper, we summarize the principal experimental studies we have carried out, and results from them, some already published and others still unpublished, will be used to point out the advantages as well as limitation of this technique of studying solid state kinetics. The nature of the environment of the solute ions in the disks will also be discussed.

2. Experimental Procedure

2.1 Disk Fabrication

The experimental method of fabricating a pressed alkali halide disk for solid state kinetic study is the same as that used to make a standard disk for infrared spectroscopy. Essentially, about 1 mg of the solute salt is mixed thoroughly with approximately 0.5 g of the matrix salt. This mixture is placed in a disk die which is evacuated and then pressurized. Normally, a pressure of about 10^4 kg/cm² is sufficient for a powdered sample in a 13 mm die. The disk produced in this manner is about 1 mm thick and has a volume of about 0.1 to 0.3 ml. The mole ratio between the solute and the matrix salt is varied from 1:100 to about $1 \cdot 10^4$, a range most often used in low temperature rare gas matrix isolation studies.

Highest purity chemicals should be used for matrix salts since impurities and their decomposition products usually cannot be identified and may cause complications in kinetic and irradiation studies. Optical grade salts whose disks show no infrared bands in the 2-50 μ region are preferred, although reagent grade matrix salts after careful recrystallization may be satisfactory.

Potassium chloride, bromide, and iodide are the easiest salts to press into disks while sodium and cesium halides are more difficult to make into good quality disks. Rubidium halides also make good disks, but these salts of sufficient purity are difficult to obtain commercially. The quality of the solute salts should also be high, although the small amounts of solute normally used in a disk preparation make their impurity problem less serious.

The most critical step in the preparation of a pressed disk is the mixing of the solute with the matrix salt. Since a very small amount of the solute is used for each disk, non-uniform distribution of the solute can occur creating a concentration gradient which is a serious problem in kinetic studies. In order to avoid such difficulties, we have modified the standard mixing procedure and have been using a dilution technique. Essentially, a larger quantity of the solute is mixed with a smaller amount of the matrix. This mixture is ground carefully, either by hand in an agate mortar or mechanically in an agate vial, and a portion of this mixture is taken and diluted further with the matrix salt. This process is repeated until the desired concentration is achieved. In disks prepared in the above manner, errors in the concentration of the solute can be reduced to 1% or less. Grinding times are varied from 1 min to about 5 min.

The freeze-dry technique of distributing the solute is also used occasionally in our work. Here, the solute and the matrix are dissolved in water, the solution frozen, and while frozen the water is pumped off. Normally, for a sample size corresponding to that of one disk, pumping is continued for about 12 hours. In this method, however, the quality of the distilled water is critical since this water often becomes the source of impurities in the disks. We found it most convenient to store the water in a vacuum line, where it was degassed, and to distill it again directly into the freeze-dry vessel attached to the same vacuum line. In this way, the distilled water is not exposed to carbon dioxide or to other laboratory gases.

2.2 Pyrolysis

Alkali halide pressed disks can be heated in air to about 600°C but above this the surface etching due to sublimation of the matrix becomes noticeable. Because of the small mass of the disk, it can be quenched from 600°C to room temperature within about 40 sec by placing the disk on a cool copper block immediately after removal from the high temperature oven. Generally, the first few minutes of heating produce the greatest change in the appearance of the disk. It becomes opaque, expands in size, and often shows blisters. Such changes are not observed with a disk containing no solute. The transparency of the heated disk, however, can be restored by repressing. Since a heated disk expands and will not fit into the die, it can be broken into two or more pieces and repressed in qualitative studies. This procedure is not appropriate for quantitative studies since after many such repressings, changes in band optical densities of as much as 30% have been observed when the infrared spectra were recorded with different orientations of the disk. For quantitative work, we sand off the circumference of the disk until it fits the die again. In this manner the formation of concentration gradients can be eliminated, but a loss of about 1% in the mass of the disk occurs. Corrections for such sample losses must be made in kinetic studies.

In thermal decomposition studies, the disk containing the reactant or reactants is heated for an appropriate length of time in an air oven. Concentration changes occurring in the disk are observed by first quenching the reaction, then repressing the heated disk, and finally recording its infrared spectrum at room temperature. This process is repeated many times until the reaction is completed. After each repressing of the disk, which is accompanied by some sample loss, the absorption bands used to follow the kinetics are scaled to the initial condition by multiplying their optical densities by the initial disk weight divided by the weight after repressing. Making such corrections by weighing is found to be more accurate than by correcting for changes in the disk thickness with a micrometer.

2.3 Irradiation

Although various kinds of radiation sources including ultraviolet lamps are now readily available, we found it most convenient to use gamma rays from a Co-60 source to initiate chemical changes in a pressed alkali halide disk. Irradiations are carried out usually in air at room temperature with each sample sealed in a polyethylene bag. For irradiation under a vacuum or in special atmospheres such as in pure nitrogen gas the sample is placed in a Pyrex vessel which can be evacuated or filled with a different gas. A similar sample tube inserted in a Dewar vessel is used for irradiation of a sample at the liquid nitrogen temperature.

When a pressed alkali halide disk is exposed to gamma radiation, it becomes colored. A KCl matrix turns violet while KBr becomes blue. The initial color of a KI matrix is green, but the color soon changes to yellow. Disks do not retain these colors very long, and usually in a few hours the colors are bleached out. Bleaching is accelerated by warming the disk or by exposing the disk to laboratory fluorescent light. In a KBr disk without any solute, the coloration is associated with a weak absorption band at about 600 μ and another intense band near 270 μ . The disk also shows a very broad electron spin resonance signal with $g \approx 2.00$ and a line width of about 480 gauss. Both the ESR signal and the visible-UV absorption bands disappear when the color of the disk is bleached.

2.4 Chemical Treatment

An alkali halide pressed disk can be subjected readily to chemical treatment after it had been pyrolyzed or exposed to radiation. It can be ground while submerged in a given solvent including an isotopically substituted solvent, the solvent can be removed for analysis or discarded, and then the resulting powder can be repressed into a new disk for spectroscopic examination. An aqueous solution, either acidic, neutral, or basic, is equally satisfactory as a solvent, and the powder in this case is prepared by the freeze-dry method. The disk can also be ground in an atmosphere of a special gas, although a more elaborate procedure may be required in this case. For a reaction with a gas like oxygen or carbon dioxide, the disk may be hand-ground from the outside of a polyethylene bag containing such a gas.

2.5 Instrumentation

The principal method in our laboratory of following chemical changes taking place in the disk is infrared spectroscopy. The disk is thin enough that its spectrum can be scanned generally down to about 300 cm^{-1} . Both prism instruments, like Perkin-Elmer Models 21 and 112 with appropriate prisms, and grating instruments (Perkin-Elmer Models 521 and 225) were used in our measurements. Since

many absorption bands in the spectra of solutes isolated in pressed disks are sharp, instrument resolution and scan conditions must be chosen so that experimental errors from the infrared measurement are minimized. Errors in transmittance measurements in kinetics runs should be kept to less than a few percent. Although most infrared scans are made with the disk at the ambient temperature of the infrared instrument sample compartment, some scans are made at liquid nitrogen temperature with a conventional glass low temperature cell containing a disk holder soldered on to the cold finger. For runs requiring temperatures up to about 250°C, the disk is mounted in a commercial high temperature liquid cell holder.

Since the transmission of a typical pressed disk is satisfactory in the visible and near ultraviolet region, the spectrum of a disk from about 24 to about 250 mμ can be recorded on an instrument like a Cary Model 14 spectrometer. The disk is held in the optical path with a simple clamp device, and no compensating disk is used in the standard beam.

For ESR measurements a Varian Model V4502-06 electron spin resonance spectrometer with a multipurpose cavity was used. Normally, only a fragment of a disk weighing about 50 mg is found to be sufficient to record the ESR spectrum of many of our ion free radicals. Absolute concentrations of such radicals are determined by comparing their signal intensities to those of Varian's standard pitch samples. The ESR g-values are obtained in the usual manner by using DPPH, for example. A variable temperature probe is used when the decay characteristics of the radical is to be studied or when temperature dependence of the ESR signal line width is to be determined.

The heating ovens used in our studies are all very simple equipment. For temperatures near 100°C, a standard laboratory drying oven for glassware is found to be adequate. A fairly large aluminum block placed on the top of a small thermostated hot-plate makes a good oven for use in the temperature range of 100° to about 300°C. In this case a hole drilled into the side of the aluminum block serves as the heating compartment. Commercial laboratory furnaces with additional insulations and temperature control units are used for higher temperatures up to about 600°C. In kinetic runs, the oven temperatures are estimated to be constant to about $\pm 1^\circ\text{C}$.

3. Results

3.1 Solute Distribution

The infrared spectrum of an ionic solute dispersed in an alkali halide matrix by grinding is generally similar to the spectrum of the same solute obtained from a Nujol mull. Thus, the environment of the solute ion in the disk is essentially the same as that in the original solute salt, and the frequencies of the bands in the spectrum are relatively independent of the kind of alkali halide used for the matrix. The pressure used to fabricate the disk does not appear to have much effect on the frequencies either. However, with a simple solute like KBH_4 , prolonged grinding causes the appearance of new bands. The frequencies of such bands have characteristic values for each matrix, and when the disk is heated at about 500°C for a few minutes, these new bands become more prominent. The final frequencies obtained by this heating process are the same for a given matrix whether KBH_4 or NaBH_4 is used as the solute. These

characteristic frequencies, therefore, originate from the solute ion in solid solution with the matrix, and our results² are in good agreement with those from earlier studies by Ketelaar and Schutte.⁷

It is not unreasonable to expect a small ion like the BH_4^- to fit into ion vacancies in the lattices of the matrix crystallites and to form a solid solution, but a larger ion can also be forced to go into solid solution with the matrix. An example of such a case is illustrated in Figure 1. When KClO_4 is ground with KCl and the resulting powder pressed into a disk, its spectrum in the 100 cm^{-1} region appears as shown in Spectrum A of this figure.⁸ If this disk is now heated as indicated in the figure, sharp bands begin to appear until only a pair of such bands remains in this region of the spectrum. Spectrum C of this figure has not quite reached the final state as evident from the broadness of the base of the absorption bands. Further heating, however, eliminates such broadness

Figure 1 - Changes in the infrared spectrum of ClO_4^- in a KCl matrix.

and the final spectrum is similar to the known solid solution spectra of the same solute in KBr and KI matrices. Krynaux and Schutte⁹ have prepared a solid solution of ClO_4^- in KBr and KI by the freeze-dry method and have measured the spectrum. Their results are in good agreement with those from our heating method. Although in our experiment the perchlorate ion was forced to go into solid solution with the KCl matrix, the infrared spectrum of this disk does not indicate that the solute ion has been distorted. There is no evidence of a breakdown in the vibrational selection rule, for example like splitting of the degenerate fundamental bands.

A relatively simple ion, which unexpectedly becomes distorted when it goes into solid solution, is the formate ion.¹⁰ The change in its infrared spectrum accompanying solid solution formation is illustrated in Figure 2. The spectrum A in this figure is obtained from a disk prepared by grinding sodium formate with KBr, and a similar spectrum results from the freeze-dry method or from a Nujol mull. When this disk is heated for a few minutes at about 500°C , it gives the spectrum B. This remarkable change is not due to the thermal decomposition of the solute ion since spectrum A can be regenerated by freeze-drying again a disk showing spectrum B. Also, grinding the disk or allowing the disk to stand at room temperature for several weeks partially regenerates the original spectrum.

Figure 2 - Changes in the infrared spectrum of the formate ion in a KBr matrix. A: before heating, B: after heating for 2 min at 500°C

Reheating such a disk, however, produces once again the new infrared spectrum. The frequencies of the absorption bands in the new infrared spectrum are characteristic of the matrix salt and are listed in Table 1 for various matrices. Results from carbon and hydrogen isotopic species are also listed here. Identical frequencies are obtained after heating a given matrix whether the initial solute is sodium formate, potassium formate, or for that matter a fragment of a different halide disk containing the formate ion in solid solution.

Table 1. Infrared spectrum of the formate ion in potassium halide matrices. First column, vibrational modes: CH stretch, CO_2 antisymmetric stretch, CH in-plane bend, CO_2 symmetric stretch, CO_2 deformation. (a) Frequencies are in cm^{-1} unit. The spectra were recorded at liquid nitrogen temperature. See reference 10.

The infrared absorption bands of a solute ion in solid solution with the matrix are generally quite sharp as illustrated for example in Figure 1, and their peak intensities vary linearly with concentration. The dependence of peak absorption coefficients of two infrared bands of the perchlorate ion on the concentration of this ion in a KI matrix (freeze-dried) is shown in Figure 3.⁸ Here, the concentration of the solute is expressed in $(\text{mg KClO}_4)/(\text{g KX})$ and the peak optical density is corrected to represent the absorption by a disk of 13 mm diameter with a mass of exactly 0.4 g. For the most intense ClO stretch fundamental at 1113 cm^{-1} , the molar extinction coefficient is about $5,900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A similar value is found for the same fundamental in other potassium halide matrices.

Figure 3. Intensities of the infrared bands of the perchlorate ion in a KI matrix. Ordinate - optical density

Perhaps the sharpest fundamental absorption bands we have observed to date are those of the cyanate ion in solid solution with alkali halide matrices.¹¹ The molar extinction coefficient of the most intense band at 2181.8 cm^{-1} is about $1.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in a KCl matrix, and this value permits detection of about 0.5 μg of KOCN in a 300 mg KCl disk. Near room temperature this fundamental has a band width of 1.4 cm^{-1} while at liquid nitrogen temperature the width decreases to 0.68 cm^{-1} . At low temperatures this band may not be fully resolved by the spectrometer, but the bands have Lorentz profiles at both the room and low temperatures. The frequencies of numerous overtones and combination bands of the cyanate ion we observed by the disk method are in excellent agreement with the results reported by other investigators¹² who used single crystal potassium halides containing the cyanate impurity.

Reference 12 and see references cited therein.

As the solute ion becomes more complex its infrared spectrum begins to depend more critically on the kind of matrix used to prepare the disk. An example of such a case is illustrated in Figure 5 which shows the infrared spectrum of $(\text{BO}_2^-)_3$ taken in three sodium halide matrices.² As we will describe later, the solute in this case was prepared directly in the disk by the oxidation of BH_4^- . Although the changes in these spectra are most certainly due to distortions of the solute ions, it is not possible to specify what these distortions actually are. It is this kind of difficulty that is often encountered in pressed disks of complicated solutes and which makes the interpretation of experimental data from such disks doubtful in many instances.

Most solutes used in our investigations are sodium or potassium salts, and, generally, it does not matter which of these cations is present initially. The infrared spectra of the sodium and the potassium salt in a given matrix differ slightly at the beginning, but the final spectra after heating are usually indistinguishable. Thus, there is a rapid exchange of the cation when the disk is heated. The situation is different, however, for the two calcium salts we examined. With these solutes, there is only a negligible amount of cation exchange, and the spectra of the solutes are essentially independent of the kind of matrix salt used to prepare the pressed disks. This difference is illustrated

in Figure 13 for calcium oxalate.¹³ Spectrum A in this figure is that of calcium oxalate crystallites dispersed in a KBr matrix, and it shows that the water of crystallization is still present. When this disk is heated, Spectrum B results. This is the infrared spectrum of calcium oxalate dispersed in a KBr matrix, and it is different from the infrared spectrum of the oxalate ion dispersed in a KBr matrix.¹⁴ A similar difference is observed with calcium formate dispersed in potassium halide matrices. In this case, the formate ion does not become distorted when the disk is heated.¹⁵ As it will be described later, when calcium formate or calcium oxalate is thermally decomposed in a KBr matrix, calcium carbonate results as the reaction product.

3.2 Chemical Kinetics

When a disk containing a solute which is susceptible to oxidation is heated for a few minutes at a high temperature, its infrared spectrum shows the absorption bands of both the solute and its oxidation products. Such an oxidation of the BH_4^- ion in a KBr disk by heating at about 500°C is shown in Figure 4, spectrum B.^{2,16} Here, the triplet band near 2300 cm^{-1} and another intense band at 1130 cm^{-1} are the infrared fundamentals of the borohydride ion, and the remaining bands are due to boron oxides. Spectrum A shows a complete oxidation of the borohydride ion, and this is achieved by incorporating initially an oxidizing reagent like perchlorate as a second solute in the disk. In this case there are no absorption bands due to the BH_4^- ion. On the other hand, the oxidation of the solute by trapped oxygen of the air can be minimized by heating the disk gradually from room temperature to the reaction temperature. Degassing the matrix powder by heating, and then grinding the solute and the matrix salt in a nitrogen atmosphere also reduce the oxidation reactions of the solute.

Figure 4. Oxidation of the borohydride ion in a KBr matrix.

A: complete reaction

B: partial reaction

In the infrared spectra of boron oxides shown in Figure 4, the pair of sharp bands near 2000 cm^{-1} arises from the antisymmetric stretch fundamental of the isotopic BO_2^- ions (B-10 and B-11). This is a linear symmetric ion, and its only other infrared active fundamental is the bending mode band near 590 cm^{-1} . The frequencies of these fundamentals observed in different pressed alkali halide matrices are summarized in Table 2. Our frequencies are in good agreement with those of Price¹⁷ who used alkali halide single crystals containing the borohydride ion impurity. The remaining prominent bands in the spectra are assigned to the $(\text{BO}_2^-)_3$ ion.² However, the assignment of the fundamentals of this trimer is still

Table 2. Infrared frequencies of $^{11}\text{BO}_2^-$ in alkali halide matrices (cm^{-1}).

Column one: matrix

Column 4 & 5: single crystals

(a) reference 2

(b) reference 17

uncertain because it is not always possible to determine whether the observed fine structures of an absorption band are due to a distortion of the solute ion in a given matrix or to a different combination of the boron isotopes in the trimer ion. In Figure 5 are shown the spectra of the $(\text{BO}_2^-)_3$ ion trapped in different sodium halide matrices, and comparison of these spectra with those in Figure 4 indicates that the distortion of the trimer ion is considerably different

according to the matrix salt.¹⁶ In spite of this difficulty, we can conclude that the primary oxidation product of the borohydride ion is the BO_2^- ion and this ion in turn diffuses through the matrix and forms the trimer ion.

Figure 5. The infrared spectrum of the $(\text{BO}_2^-)_3$ ion in sodium halide matrices.

When a disk containing the BO_2^- and $(\text{BO}_2^-)_3$ ions is hydrolyzed in an aqueous acidic solution and then freeze-dried, its infrared spectrum shows boric acid as the reaction product. However, dehydration of boric acid in a pressed alkali halide disk does not produce these ions. As shown in Figure 6,¹⁶ if the dehydration is performed by heating at about 550°C a KBr disk containing boric acid, the final spectrum which results from the heating process is spectrum A. On the other hand, if the dehydration is carried out at the same temperature on a powdered mixture of boric acid and KBr and then this powder is pressed into a disk, spectrum B is obtained. The appreciable difference between these spectra indicates that surface effects must be important in the dehydration reaction of solid boric acid.

Figure 6. Dehydration reaction of boric acid. A: Reaction in a KBr matrix, B: Reaction in a powdered matrix material.

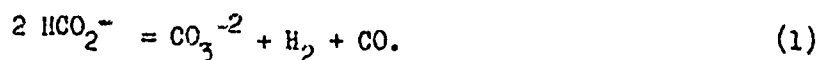
Another experiment which shows how readily solute ions can diffuse through the matrix of a pressed disk and react is the following. When a KBr disk containing the two solutes ammonium bromide and potassium borohydride is heated at about 500-600°C, a complex infrared spectrum is observed.¹⁶ However, if the heating is continued the spectrum finally becomes as shown in Figure 7. This is a spectrum of boron nitride¹⁸ synthesized in a KBr disk. Thus, the ammonium ion and the borohydride ion, which were far apart initially, diffuse easily through the matrix and react with each other.

Figure 7. Infrared spectrum of BN prepared by the reaction of NH_4^+ and BH_4^- ions in a KBr matrix.

As we described before, when a KBr disk containing the formate ion is heated for a few minutes at about 500°C, the formate ion forms a solid solution with the matrix and becomes distorted. Figure 2 illustrates this change in the infrared spectrum, and the new band frequencies are given in Table 1.¹⁰ If the heating is continued at a higher temperature, all formate bands become progressively weaker and a new set of bands due to the carbonate ion appears in the infrared spectrum of the disk. The changes in optical densities of two formate infrared bands and one carbonate band as a KBr disk with 3.24 mg NaHCO_2/g KBr is heated at 577°C are displayed in Figure 8.¹⁹ Here, each point in this figure is obtained from an infrared spectrum recorded at room temperature (see 2.2). From such

Figure 8. Changes in infrared band optical densities during the thermal decomposition of the formate ion in a KBr matrix.

data together with concentration calibration curves, we find that the principal reaction in the disk is



A log-log plot of the rate of disappearance of the formate versus the formate concentration shows that this reaction is second order in formate. Indeed, when the reciprocal of the formate optical density from Figure 8 is plotted against time, a straight line results as shown in Figure 9. A similar second order plot for the carbonate band is also shown in this figure. In this case the reaction stoichiometry is used to convert the carbonate to the formate concentration. Both the second order rate constants from the formate and the carbonate plots are the same, and results from these two infrared bands are given in Table 3 in the Arrhenius form. Experimental results from DCO_2^- are also included in this table.

Figure 9. Second order reaction of the formate ion in a KBr matrix. Ordinate: inverse of the optical density, Abscissa: time

Table 3. Thermal decomposition rate constant of the formate ion in KBr matrix. Column 1: infrared band, Column 2: activation energy, Column 3: frequency factor. (a) from references 10 and 15.

Since pure sodium or potassium formate melts before it decomposes, its kinetics cannot be studied by TGA. However, if these formates are pressed into disks with KBr or other alkali halides, then such disks may be suitable for TGA. Figure 10 illustrates a TGA result at 570°C from a disk containing 27.5 mg sodium formate/g KBr. The decomposition is clearly second order and gives a rate constant of $1.7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ which agrees well with $1.8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ calculated from the Arrhenius parameters of Table 3.

There is some dependence of the second order decomposition rate constant of the formate ion on the matrix salt,¹⁰ but the reaction activation energies in different matrices appear to be the same within the estimated error limits. However, the rate constants in KI and NaBr matrices are higher than those in KCl and KBr matrices by a factor of about ten. Also with calcium formate the

Figure 10. Decomposition reaction of the formate ion in a KBr matrix. (by TGA).

Figure 11. Arrhenius plot for calcium formate and calcium formate-d.

decomposition is first order in formate, and calcium carbonate is the reaction product.¹⁵ An Arrhenius plot of the rate constants for the decomposition of calcium formate and calcium formate-d is shown in Figure 11. The activation energy from this Figure is about the same as that for the formate ion listed in Table 3. A similar activation energy is obtained from TGA on the undiluted calcium formate samples, although the rate constants are higher by a factor of about 30 than those from the infrared studies. These higher TGA constants are presumably due to self heating of the samples by the exothermic oxidation of CO. The latter exothermic reaction and an increase in the sample temperature are observed in a differential thermal analysis of calcium formate in an oxygen atmosphere. If a KBr disk containing calcium formate is used in TGA, then *not* only are smoother TG curves obtained but better agreement with the infrared data results. With a

disk containing (10 mg calcium formate)/(μ KBr), a TGA rate constant of $4.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ is obtained at 472°C while the calculated rate constant from the infrared data is $3.0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

The Arrhenius parameters of the rate constants for the thermal decomposition of potassium oxalate and calcium oxalate in KBr disks are summarized in Table 4. Unlike the case of the formate ion described before, the decomposition kinetics of both the potassium and calcium salts of the oxalate ion is first order. The activation energies of these two solutes appear to be the same within the experimental error limits, but the rate constants from the potassium salt are larger by a factor of about 2 than those from the calcium salt. Although this factor is only slightly greater than the experimental uncertainty, TGA runs on undiluted calcium oxalate samples indicate that there is a definite dependence of the decomposition rate on the environment.¹³ The TGA rate constants from the undiluted reagent samples are about 100 times greater than the rate constants determined from the infrared spectra of the pressed disks. However, a TGA rate constant at 510°C from a pressed disk with 10 mg/g of the calcium salt in KBr was $1.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ which agrees well with a value of $1.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ calculated from the infrared data.

Table 4. Thermal decomposition rate constant of the oxalate ion in a KBr matrix. Column 1: Infra red band, Column 2: activation energy, Column 3: frequency factor.
(a) from references 13 and 14.
(b) prepared from calcium bromide and oxalic acid, see reference 13.

Another factor which affects the decomposition of calcium oxalate is the method of preparation of this salt. When a solute prepared from calcium bromide and oxalic acid is pressed into a KBr disk, its infrared spectrum shows two transient bands during the thermal decomposition reaction as illustrated in Figure 13 (two arrows).¹³ Neither the reagent grade calcium oxalate nor the potassium salt, whose spectrum is shown in Figure 12, produces these transient bands in the infrared spectrum. In addition, TGA shows that the prepared salt decomposes only about one half as fast as the reagent salt, and the differential thermal analysis curve of the prepared material has an extra peak compared to the curve for the reagent salt. These anomalous results observed with the prepared calcium oxalate have been interpreted previously as arising from the formation and decomposition of the calcium salt with non-planar oxalate ions.¹³

When potassium oxalate is decomposed in a KBr disk, invariably two sets of infrared bands due to minor decomposition products are observed in addition to those of the expected carbonate ion.¹⁴ The frequencies of one set of bands are the same as those listed in Table 1, so the formate ion is one of these minor products. The second product has been identified as the monomeric bicarbonate ion, and its fundamental frequencies²⁰ are given in Table 5. These products are formed by the reaction of the oxalate ion with traces of water trapped in the matrix. Thus, if the oxalate in KBr is prepared by the freeze-dry method from heavy water, then formate-d and bicarbonate-d are observed instead. Since the amount of trapped water is relatively constant from one disk to another, the maximum amount of formate and bicarbonate observed during the decomposition is about the same in different disks and is independent of the initial oxalate concentration. The yield of the carbonate ion, on the other hand, is dependent

on the initial oxalate concentration. For example, in a disk with 0.313 mg potassium oxalate/g KBr the carbonate yield was only about 25% and the formation

Figure 12. Infrared spectrum of the oxalate ion in a KBr matrix. A: before heating, B: 5 min heating at 508°C, C: 100 min heating at 508°C.

Figure 13. Infra red spectrum of calcium oxalate in a KBr matrix. A: before heating, B: 2 min heating at 490°C, C: 543 min heating at 490°C.

Table 5. Infrared spectrum of bicarbonate ion in alkali halide disks.
left column: fundamental vibration, OH stretch, CO₂ antisymmetric stretch, CO₂ symmetric stretch, HOC bend, C-(OH) stretch, CO₂ deformation, OH in-plane bend, CO₂ out-of-plane bend, OH torsion.
(a) spectrum recorded at liquid nitrogen temperature, see reference 20.

of the formate and bicarbonate ions accounts for the remaining 75% of the oxalate reaction. In the decomposition of calcium oxalate, the yield of calcium carbonate was always better than 90%.

The identification of the infrared bands of the monomeric bicarbonate ion was accomplished in a very simple way.²⁰ In an unheated pressed disk containing the ordinary potassium bicarbonate reagent, the bicarbonate ion exists as cyclic dimers. A typical infrared spectrum of a KBr disk with 2mg/g of potassium bicarbonate is shown by the curve A of Figure 14. However, when this disk is heated for about 30 sec at 480°C, the pressed disk gives spectrum B. In addition to the well known bands of the carbonate ion, the lower spectrum shows numerous other sharp absorptions which have been identified as those of the monomeric bicarbonate ion by isotopic substitution studies and a complete normal coordinate analysis. The intense and broad infrared band near 1400 cm⁻¹ in spectrum B indicates that a considerable amount of carbonate is still produced during the decomposition. However, the amount of carbonate ion can be made negligible by reducing the initial weight of the solute. For example in Figure 15, the spectrum of the same 1400 cm⁻¹ region shows only a small trace of carbonate.

Figure 14. Infrared spectrum of the bicarbonate ion in a KBr matrix. A: before heating, B: 30 sec heating at 480°C.

Figure 15. Infrared spectrum of the bicarbonate ion in a KBr matrix (during thermal decomposition).

The monomeric bicarbonate ion, once it is trapped in a pressed potassium halide disk, is stable at ordinary temperatures. However, if such a disk is heated at about 500°C for several hours, an unexpected product, the formate ion, is obtained.²¹ The sharp infrared band near 1630 cm⁻¹ in the spectrum of Figure 15 is due to this reaction product. In this unusual reaction, the decay of the bicarbonate and the growth of the formate follow a first order kinetics, and the rate constant at 488°C is $5.4 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.²² From bicarbonate-d formate-d is obtained. Also, this reaction may be related to the decomposition reaction described earlier in which a small amount of bicarbonate is obtained from the formate ion.¹⁰

In the kinetic studies described thus far, the infrared spectra of the reactants and products were all fairly well known. However, a complete assignment of the spectrum of a compound is not necessary in order to study the kinetics by the infrared disk method. An example of such a kinetic study is illustrated by the infrared spectrum shown in Figure 16.²³ This spectrum consists of absorption bands of the maleate (cis) and fumarate (trans) ions dispersed in a KBr disk, and it represents the intermediate state during the isomerization reaction (2).

equation (2)

Figure 16. Maleate-fumarate isomerization reaction in a KBr matrix.

This isomerization is well known,²⁴ but it is a reaction which cannot be studied by TGA. The KBr disk which gave the spectrum of Figure 16 showed initially only the absorption bands of the maleate ion. On heating this disk at 200-300°C, the absorption bands of the maleate ion decrease and those of the fumarate ion begin to appear. When the isomerization is completed, only the bands of the latter ion remain in the spectrum. Although the infrared spectra of both ions have not been assigned, the two relatively well isolated bands identified by arrows can be used to follow this interesting kinetics. In the KCl matrix this isomerization rate constant is $5.3 \times 10^{15} \exp(-47.8 \text{ kcal/RT}) \text{ sec}^{-1}$. Similar rate constants are obtained in KBr and KI matrices. The infrared study shows, in addition, that this isomerization reaction is essentially quantitative and that the fumarate ion decomposes at a higher temperature.

3.3 Irradiation Studies

The remarkable shift of the OH bond stretch infrared absorption band to a lower frequency, when the formate ion goes into solid solution with the alkali halide matrix, suggests that this bond has become significantly weaker. Thus, one expects that the hydrogen atom may be removed easily if the disk is exposed to gamma radiation. This turns out to be the case, and a strong ESR signal due to the CO_2^- radical ion²⁵ is observed even at room temperature.

Figure 17. ESR spectrum of the carbon dioxide anion radical in a KBr matrix. (54% C-13).

Figure 17 shows the room temperature ESR spectrum obtained from an irradiated KBr disk containing 1.3mg/g of sodium formate (54% C-13) in solid solution.²⁶ If the normal isotopic formate is used, only the central line is observed. The ESR g-values, line widths, and C-13 hyperfine splittings for the carbon dioxide anion radical trapped in different potassium halide matrices are summarized in Table 6. Results from an unheated KBr disk are also listed here. In this case the solute is still present essentially as sodium formate crystallites, and the ESR spectrum of the radical ion shows additional hyperfine splittings due to Na-23 ion. However, such splitting was not observed when this radical was trapped in a KBr matrix. Our experimental results from the unheated KBr disk are comparable to those obtained by Ovenall and Whiffen²⁵ from a single crystal of sodium formate.

The infrared absorption spectrum of an irradiated KBr disk containing isotopic formate ions in solid solution is shown in Figure 18. This spectrum, which was recorded at liquid nitrogen temperature to sharpen the absorption peaks,

shows two new intense bands at 1671.0 and 1626.5 cm^{-1} . Only the first band is observed if a normal isotopic formate is used as the solute, and exactly the same frequency is obtained from the irradiation of formate-d. As shown in Figure 19 the optical density of the 1671.0 cm^{-1} band correlates with the ESR intensity of the anion free radical, so this infrared band can be assigned to the same free radical. In this figure, the opened circles represent data obtained from a growth experiment in which the changes in relative intensities are measured as the irradiation time is increased. In the decay experiment (closed circles), the disk is heated and then the intensity changes are measured.

Since the transmission of a typical pressed KBr disk in the visible and ultraviolet region is satisfactory, the spectrum of an irradiated disk in this

Figure 18. Infrared spectrum of the CO_2^- radical in a KBr disk (54% c-13, spectrum recorded at -190°C).

Figure 19. Intensity relationship for the infrared absorption spectrum and the ESR spectrum of the CO_2^- radical in a KBr matrix. Ordinate: ESR intensity, abscissa: optical density.

wavelength region can be obtained as illustrated in Figure 20.²⁶ Here, the spectrum shown by the solid curve is from an irradiated disk with the formate ion in solid solution, and the weak band in this spectrum at $365\text{m}\mu$ is due to the CO_2^- radical. Not only is this band absent in the spectrum of an irradiated pressed KBr blank (Figure 20, dotted curve), but its optical density correlates

Figure 20. Electronic spectrum of a KBr matrix after gamma irradiation. disk without a solute, _____ solid solution disk. Ordinate = optical density.

Figure 21. Intensity relationship for the infrared absorption spectrum and the electronic spectrum of the CO_2^- radical in a KBr matrix. Both axes optical densities.

with that of the 1671 cm^{-1} infrared band as shown in Figure 21. Like in the correlation diagram of Figure 19, the opened and closed circles in Figure 21 correspond to the growth and decay experiments, respectively.

The CO_2^- radical is stable at room temperature when it is isolated in a KBr disk. However, if this disk is irradiated further or is heated at about 100°C , the radical is destroyed.²⁶ The reaction of the free radical with traces of water in the matrix appears to be the principal mode of decay in a typical pressed disk, and the reaction products are the formate and bicarbonate ions. If a KBr disk with this free radical and HCO_2^- is freeze-dried from heavy water, the infrared spectrum of the resulting disk shows the absorption bands of formate-d and bicarbonate-d. On the other hand, normal isotopic formate and bicarbonate ions are obtained with a disk with the radical and formate-d dissolved in normal water. When the 1671 cm^{-1} band of this radical is used to follow the decay kinetics in the temperature range of $85-180^\circ\text{C}$, the kinetics appears to be first order with an activation energy of about 6 kcal/mole.²⁶ However, if this decay reaction is used repeatedly to destroy the last traces of water trapped in the disk, the decomposition of the radical finally becomes second order in this radical.²⁷

If a KBr disk with the formate ion in solid solution is irradiated for several days, a new ESR signal, other than that due to the $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radical, appears weakly in the spectrum of the sample. The same signal is also obtained from the irradiation of a disk containing the monomeric bicarbonate ion. This signal is assigned to the carbonate anion radical on the following experimental basis. The rate of increase of the ESR signal with increasing irradiation time depends linearly on the rate of decrease of the optical density of the strongest bicarbonate infrared band. Figure 22 illustrates this correlation, and from this one may conclude that the free radical is produced from the bicarbonate ion. Furthermore, the ESR spectrum is not affected by changing the initial solute to bicarbonate-d or for that matter to the carbonate ion, but hyperfine splitting is produced by the substitution of the C-13 isotope in the original solute. Such C-13 hyperfine splittings, as well as ESR g-values and line widths, for the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical are summarized in Table 6.²²

The yield of the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical from gamma irradiation of a pressed KBr disk containing bicarbonate is considerably less than the yield of the $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radical from the formate ion.²² Typically, with a 0.5 g KCl disk containing 0.05 mg of potassium bicarbonate, an optimum concentration of the bicarbonate monomer is obtained after heating for about 5 min at about 450°C. Gamma irradiation of this disk gives about 10^{-8} mole of trapped $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical, which is about 100 times less than the yield of the $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radical from a typical formate disk. The $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical

Table 6. ESR results from $\text{CO}_2^{\cdot -}$ and $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radicals isolated in alkali halide matrices. Column heading: matrix, g, line width, C-13 splitting
(a) measurements made at room temperature, see references 22 and 26.

Figure 22. Intensity relationship for the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical ESR spectrum and the bicarbonate infrared band in a KCl matrix. Ordinate: $\Delta(\text{ESR intensity})/\Delta t$, abscissa: $\Delta(\text{optical density})/\Delta t$.

Figure 23. Second order decay reaction of the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical in a KCl matrix (96°C). Ordinate: inverse of ESR intensity, abscissa: time.

is also less stable than the $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radical, and it decays by a second order rate law as illustrated in Figure 23. Here, the temperature is 96°C and the decay half-life is 17 min. The decay product is diamagnetic so the reaction is probably the dimerization of the free radical. In a KCl matrix for the temperature range 70-120°C, the decay rate constant is $1.8 \times 10^{10} \exp(-14.8 \text{ kcal/RT}) \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$.²² This corresponds to a half-life of 44 hours at 25°C, while the estimated half-life²⁶ for the $\text{CO}_2^{\cdot -}$ radical at the same temperature is more than one year. The decay of the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical in KBr or KI matrix is even faster.

When the temperature of a KCl disk containing the $\text{CO}_3^{\cdot -}$ radical is reduced below room temperature, the line width of the ESR signal of this radical first decreases. As the temperature becomes lower than about -150°C, the line broadens again until it finally splits into three lines at the liquid nitrogen temperature. The g-values obtained from these lines are 2.0067, 2.0088, and 2.0152, and these are essentially the same as those obtained by Chantry et al. from a single crystal of potassium bicarbonate.²⁸ Such splittings are not observed in the KBr matrix.

Between about -150 and -190°C , the line width shows an Arrhenius type temperature dependence. Figure 24 illustrates this dependence for the KCl matrix, and the slope of the line in this figure corresponds to a barrier of 1024 ± 60 cal/mole.²² A similar behavior is observed in KBr and KI matrices, but the activation energies are considerably smaller than that in the KCl matrix.

Figure 24. Temperature dependence of the CO_3^- radical ESR line width in a KCl matrix. Ordinate: line width.

4. General Discussion

4.1 Environment of the Solute

When a sodium or a potassium salt of a simple anion is mixed with powdered KBr, for example, and then this mixture is pressed into a disk, the initial infrared spectrum of this disk may vary somewhat according to the method of preparation of the powdered mixture. The spectrum may depend on how long the mixture was ground or whether or not the mixture was subjected to the freeze-dry procedure. However, when this disk is heated, diffusion of the solute and probably the solvent ions takes place. The final infrared spectrum of this disk is easily reproducible and its absorption frequencies have characteristic values for each matrix salt. In the case of the cyanate ion, for which extensive studies have been made,^{11,12} the frequencies from the spectrum of a heated disk are exactly the same as those obtained from doped single crystals.^{*3} Thus, the

*3 Single crystal produced from a solution of KBr with a small amount of the cyanate ion. See reference 12.

immediate surrounding of each cyanate ion in the pressed disk is the same as that in larger doped single crystals, even though the pressed disk still consists essentially of packed matrix crystallites many of which probably do not contain any cyanate ions. The essential difference, therefore, between a doped single crystal and a pressed disk is that the latter consists of a large collection of smaller randomly oriented doped single crystals. However, the experimental procedure is much easier with the pressed disk technique and there is an additional advantage that solid solutions of solutes with relatively low decomposition temperatures can still be prepared. In spite of these advantages, most spectroscopists do not use the disk method in solid solution studies.

The formate ion is an example of a solute which cannot be used to dope alkali halide crystals because the decomposition temperature of this ion is too low. However, with the pressed disk method (See 3.1) it is easy to prepare

these solid solutions, and as in the cyanate case the frequencies of the formate infrared bands have characteristic values for each matrix (Table 1). Although the formate ions in the disk must be surrounded only by the matrix ions, its environment must not be completely crystalline in nature. The remarkable change in the spectrum of this ion as solid solution is formed suggests that considerable strain is produced in this process. It is possible to estimate from the isotopic frequencies listed in Table 1 the change in the molecular structure produced by this strain. Since the isotopic frequencies of the CO_2 antisymmetric stretch and the CH in-plane band fundamentals still fit the frequency product rule for the B_1 class of a C_{2v} symmetry, the distorted formate

ion can be assumed to have the same symmetry as that of the normal ion. If one assumes bond distances of 1.04 Å and 1.25 Å, respectively, for the CH and CO bonds, then an OCO angle of 136° is obtained.¹⁰ There is a significant increase in the carboxyl group valence angle, and this fact is consistent with the observed directions of shifts of various infrared bands and with the changes in their relative intensities. Approximate force constant calculations show that as the ion becomes distorted the CH stretch constant changes from 4.3 to 3.8 md/Å while the CH in-plane bending constant increases from 1.3 to 1.4 md-Å/rad². There is, in addition, an increase in the CO stretch constant from 8.7 to 9.8 md/Å.

The distorted formate ion trapped in a pressed disk is not stable thermodynamically, and as we have described in 3.1, if the disk is allowed to stand for several weeks, some of the distorted ion transform into the normal formate. This change is slow but occurs even at room temperature. Thus, it appears that the formate ions which are in solid solution with the matrix are relatively close to the surfaces of the matrix crystallites. The second order kinetics observed for the decomposition of the formate ion (Table 3) and for the decay of the CO_3^- free radical (Figure 23) are consistent with this interpretation that solute ions must be located mostly near the surfaces of the matrix crystallites.

As the solute ion becomes larger like the oxalate or the calcium oxalate, which does not exchange its cation with the substrate, its environment must be less ordered. Even though the spectra of such solutes are not the same as those from unheated disks (Figures 12 and 13), their frequencies are less sensitive to changes in the matrix salts and their bands are generally broader than those of solutes which do form good solid solutions. There may be some short range ordering of ions near the solute molecule but certainly not to the same extent as in the case of the distorted formate ion. Perhaps, the environment of these larger solute ions are similar to the instantaneous surroundings of a molecule in the liquid state. However, unlike in liquids, there can be greater degree of molecular distortions, as it is apparent for example from the spectra shown in Figure 5 for the $(\text{BO}_2^-)_3$ ion.

The infrared spectrum¹¹ of the cyanate ion in solid solution of various matrices and the temperature dependence²² of the FSR spectrum of the CO_3^- ion radical trapped in a KCl matrix provide additional information concerning the molecular environment of the solute ion in a pressed disk. In Table 7 are listed the observed and harmonic frequencies of the fundamental bands of the cyanate ion in three potassium halide matrices. It is interesting to note that the frequency shifts of the fundamentals as the matrix is changed are essentially the same for the observed and the harmonic frequencies, the latter being calculated from the experimental combination and overtone bands.

Table 7. Fundamental vibrations of the cyanate ion in alkali halide matrices.
(a) ν = observed value, ω = harmonic frequency, unit cm^{-1} , See reference 11.

In fact, as the matrix is varied the anharmonicity parameters remain almost constant and only changes in the quadratic terms in the potential energy equation of the cyanate ion appear to account for the frequency shifts. Also, the blue shifts of the fundamental bands as the disk is cooled suggest that repulsive forces may dominate over attractive forces in the intermolecular interactions.

The band widths of the fundamentals, on the other hand, decrease as the temperature is lowered. A contrary behavior is observed with the width of the FSR spectrum of the CO_3^- radical as illustrated in Figure 24. In this case, the splitting of the spectrum at liquid nitrogen temperature suggests that the radical trapped in a KCl matrix may be rotating quite freely at ordinary temperatures. This rotation becomes hindered when the temperature is decreased below about 150°C and is apparently stopped at the liquid nitrogen temperature. The Arrhenius type energy of Figure 24 may, therefore, be considered as a barrier to overall rotation of the free radical. According to this interpretation one expects a smaller barrier in a KBr matrix since the size of the anion cavity is larger in KBr. This expectation is confirmed experimentally, and as we stated earlier the FSR spectrum of CO_3^- does not split in a KBr matrix at liquid nitrogen temperature.

4.2 Comparison of TGA and Disk Methods

The kinetic studies summarized in 3.2 provide ample support of our contention that the pressed alkali halide disks of infrared spectroscopy can be used as matrices to study solid state chemical kinetics and that this technique overcomes many of the experimental difficulties and limitations of the more traditional TGA method of studying these reactions. In particular, the infra red spectroscopic method of following a reaction taking place in a disk allows the direct observation of concentration changes of reactants, products, and any intermediates that may be formed. Rate constants from several absorption bands of each chemical species can be determined and consistency of the experimental data and their interpretations can be tested. Not only does the disk technique give the same results as those from TGA, like in the thermal decompositions of calcium formate and calcium oxalate, but reactions unsuitable for TGA, such as isomerization or polymerization reactions, can now be examined. Furthermore, the direct use of these disks in TGA experiments, as in Figure 10, extends the TGA technique to compounds with relatively low melting points and also reduces the temperature gradient problem during strongly exothermic or endothermic reactions. For example, the rate constants from TGA on undiluted calcium formate and calcium oxalate are consistently higher than the infrared results, but when KBr disks of these solutes are used in TGA agreement between the two sets of data occurs. Surface effects, such as those which may have caused the difference in the spectra shown in Figure 6, can be minimized by using the disks. In fact, rate constants from our disk studies are quite comparable to those obtained from the gas phase or the liquid phase and it appears almost as though the pressed disks serve merely as convenient reaction vessels.

There are limitations in the pressed disk technique, however. Since the upper limit of the temperature for these disks is only about 650°C, the study of high temperature chemistry such as those of refractory materials may be difficult. However, elementary oxidation processes involved in the formation of such refractory materials appear suitable for study by the disk method. The possibility of the latter kind of study is suggested by the oxidation of the borohydride ion in a KBr disk and the subsequent polymerization of the BO_2^- ions (Figure 4). Another limitation is that halide ion is always present, and this may prevent the study of some kinetic systems. However, there is no reason why other matrix material besides alkali halides cannot be used, as long as such material is optically transparent in the spectral region of interest. More investigations with different matrices are required in the future.

4.3 Chemistry of the CO_2^- Radical

The thermal decomposition studies of the formate, oxalate, and bicarbonate ions have uncovered several interesting chemical reactions which appear to involve the CO_2^- radical. Experimental evidence obtained to date suggests the following overall reactions to occur in pressed disks.

reactions 3 - 6

Reaction (3) is based on the observation that during the thermal decomposition of the formate, the bicarbonate ion is observed invariably as a minor product.¹⁰ This side product is produced mostly during the first heating cycle and a greater yield is obtained if a disk ground in an oxygen atmosphere is used. Also, bicarbonate-d is obtained when formate-d is decomposed. Figure 15 illustrates the result of reaction(4).^{21,22} This reaction is first order in the bicarbonate ion and it may be the reverse reaction of equation (3). Reactions (5) and (6) are essentially the same, and they were observed, respectively, in the gamma irradiation study²⁶ of the formate ion and in the thermal decomposition study¹⁴ of the oxalate ion. The latter reaction becomes dominant when the concentration of the oxalate ion in the pressed disk is low, and it takes place mostly during the first heating cycle.

The CO_2^- radical is observed as a minor product in the gamma irradiation of the monomeric bicarbonate ion.²² However, the major product (Figure 22) is the CO_3^- radical which decays by a second order process as we have stated earlier. Gamma irradiation of the acetate ion in a KBr disk also leads to the production of the CO_2^- radical.²⁹ Interestingly, the formate ion is the major product when the acetate ion is thermally decomposed in a KBr disk. This reaction is first order in the acetate ion, and the Arrhenius activation energy is about 26 kcal/mole.

In addition to the above chemical reactions of the CO_2^- radical, some physical properties of this radical have also been determined from our disk data.²⁶ Since the geometry of this ion can be assumed to have a C_{2v} symmetry, the isotopic frequencies of the CO_2 antisymmetric stretch fundamental can be used to estimate the valence angle of this radical. The calculated angle is 127° and it agrees well with an earlier calculation made by Morton³⁰ from the ESR data. Besides the intense infrared band at 1671 cm^{-1} , two other weaker bands at 1424 and 849 cm^{-1} have been observed in irradiated KBr disks. These bands are too weak to correlate their intensities with the ESR spectrum (see Figure 19), but their magnitudes are reasonable as the CO_2 symmetric stretch and the angle deformation fundamentals, respectively. If one assumes that the CO bond distance is 1.25 \AA , the same as in the formate ion, then the calculated valence force constants for the stretch and bend are, respectively, 8.42 md/\AA and 3.23 md-\AA/rad^2 . These values are comparable to similar force constants in the formate ion. Finally, the molar extinction coefficient at the peak of the weak ultraviolet band at $365\text{ m}\mu$ is $88\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.4 Impurity Problem

In Tables 1, 2, 5, and 7 are listed the infrared frequencies of simple ions which are often observed as impurities in heated alkali halide pressed disks. Among these impurities, the most common is the cyanate ion. Nearly every inorganic and organic salts we have examined showed the prominent cyanate band near 2170 cm^{-1} when these samples were heated in pressed disks. The precursors of the cyanate ion are the ammonium ion or amine compounds and carbonates or compounds

containing the carboxyl group. For example, when the ammonium ion is heated together with bicarbonate, carbonate, formate, acetate, or a similar salt, in a pressed disk, the cyanate ion is produced. In fact, isotopic cyanate ions used in our vibrational analysis¹¹ were prepared by heating together in a pressed disk isotopic ammonium ions and isotopic carbonate ions. Distilled water can also be the source of the cyanate ion. We showed earlier that a KBr disk freeze-dried immediately from a freshly distilled water does not show the cyanate band on heating, but if this water is exposed for several days to the laboratory atmosphere it becomes the source of the cyanate ion.²⁰

The bicarbonate and formate ions are nearly always observed when salts of monobasic or polybasic organic acids are thermally decomposed in the pressed disks. In these systems, carbon dioxide gas is also produced, and it can become trapped in the matrix. A study of the infrared spectrum of trapped CO_2 gas has been reported by Bent and Crawford.³ If carbon monoxide is produced in the reaction, for example as in the decompositions of the formates and oxalates, it appears to disproportionate in the matrix into carbon and CO_2 . Heated disks of formates and oxalates are nearly always dark in color. The CO gas is generally not trapped in the matrix, but when metal ions like the manganese ion are present this gas becomes trapped.

The BO_2^- ion is observed occasionally in heated reagent grade matrix salts, but it is not a serious problem for example like water. In the normal preparation of the pressed disk, it is not possible to remove traces of water from becoming trapped in the disk. However, if these disks are heated at a temperature above about 150°C , nearly all of this water is apparently eliminated since its characteristic infrared band near $3\ \mu$ is no longer visible (see Figure 2). Freshly pressed disks also show a tendency to absorb water on its surfaces immediately upon removal of the disk from the die. This water also can be removed easily by heating the disk.

I am very grateful to Professor Takeniko Shimizuuchi, Professor Ichiro Nakagawa, and their colleagues for the warm hospitality I received during my residence at the Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tokyo. Professor Nakagawa and Dr. Takanaru Onishi read and corrected this paper during its preparation, and I wish to express my sincere appreciation for their help. This study was made possible by grants from the National Center for Radiological Health (U. S. Public Health Service) and from the Directorate of Chemical Sciences (U. S. AFOSR). AF-AFOSR-67-0907A

I. Chikawa

イオンマトリックス内の化学反応

久 恒 勇

Nippon Kagaku Zasshi, 89, 1143~1156(1968)

Chemical Reactions in Ionic Matrices

by I. C. HISATSUNE

Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.

Department of Chemistry, Whitmore Laboratory, The Pennsylvania State University; University Park, Pennsylvania 16802, U. S. A.

"This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited."

イオンマトリックス内の化学反応

(昭和43年8月9日受理)

久 恒 勇^{*1, *2}

ハロゲン化アルカリの粉末を圧縮してつくった錠剤(以後通常の呼び方にしたがって disk という)は、固体の赤外吸収スペクトルを測定する場合によく使われているが、この disk は有機または無機イオン化合物の固体内における化学反応の研究にも適している。disk 内の反応は熱あるいは放射線によって開始することができ、その反応の進行度は各種の分光学的方法によって測定すればよい。熱分解のさい、質量の変化があるような反応では、disk を用いて赤外線分光法からえられた実験結果は、熱質量分析法によって求めた結果とよく一致している。γ線放射の実験では、常温でも disk の中に容易にイオンラジカルが安定化される。このようにして生じたラジカルは電子スピン共鳴スペクトル法で測定できる。またラジカルの濃度が十分であれば、ラジカルに関する化学や吸収スペクトルなどの研究も可能である。現在までに行なわれてきた disk による実験の結果は、この実験方法が固体の化学反応や matrix isolation などの研究にとくに適していることを示している。

1 緒 言

今日、固体の化学反応を定量的に研究する実験方法としては熱質量分析(thermogravimetric analysis または単に TGA)がもっとも一般的に用いられている。しかしこの方法はいくつかの欠点があり、そのうちとくに問題になるのはつぎのような三つの点である。まず、TGA では質量の変化がある化学反応しか研究できない。そのような反応にはかならず二つあるいはそれ以上の相が含まれなければならないので、この種の反応は不均一系に属する。したがって TGA により求めた実験結果は複雑で解釈することが困難であるばかりでなく、ときにはその結果がたがいに矛盾している。その上、化学的に重要な異性化反応やモノマーがいくつか重合してポリマーになる反応などは TGA では測ることができない。つぎに、融点の低い固体やあまり蒸気圧の高い固体なども普通の TGA 実験には適していない。このような固体のなかには、その反応機構が比較的簡単な無機あるいは有機化合物がかなり含まれていると思われる。このような化合物の研究ができれば、その結果は理論的に説明することもあまり困難ではなく、さらに複雑な固体化合物の反応のモデルにもなることが予想される。最後に、TGA では分解方程式にあらわれている分子のうち、どれ一つとして直接にその変化を測定していない。したがって TGA は一般に反応機構に関してはあまりデータを供給しないし、中間体や中間生成物の確認にも役に立たない。その上、固体の表面で生じている反応と内部で起こっている反応の区別も TGA では困難である。

以上述べたように TGA にはかなりの実験的な問題や制限があ

るので、固体の化学反応を研究するには新しい方法が必要である。その方法の一つとしてとくに可能性の強いものは元来赤外吸収スペクトルの測定によく使われているハロゲン化アルカリの圧縮した disk の中で直接に反応を起こし、それを分光学的に研究する方法である。しかしこのような実験方法は分光学者の間ではあまり注目をひいておらず、著者らの研究室から出た第1報¹⁾の以前には二つの論文が発表されたにすぎない。Bent と Crawford²⁾は 1957 年に KBr disk を用いて酢酸塩エステル熱分解を研究した。その後 1960 年に、Chilton と Porter³⁾は KCl disk 内に有機化合物のラジカルを液体窒素温度で安定化することに成功した。最近では Pitts らによってケトンの光による還元反応が disk によって研究されている⁴⁾。しかしこれらの研究では、disk 内に分散された固体はいずれも複雑なイオン化していない有機化合物ばかりである。それらの分子は各研究者にとってはとくに興味があったものであろうが、disk により固体の化学反応を調べるのにはあまり適当な反応ではない。たとえば、大きな分子を disk 内に圧縮するとその分子構造が変わることがありうる。その変化はときによっては分子の吸収スペクトルのバンドの強度や位置に異常な影響をおよぼすことがある⁵⁾。したがってこのように構造がひずんだ分子の吸収スペクトルや反応速度は解釈することがむずか

*1 I. C. HISATSUNE Department of Chemistry, Whitmore Laboratory, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 16802, U. S. A.

*2 Visiting Professor, 1968 東京大学理学部化学教室, 東京大学理学部

- 1) M. M. Stimson, M. J. O'Donnell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1805(1952); U. Schiedt, H. Reinwein, *Z. Naturforsch.*, **7B**, 270(1952).
- 2) I. C. Hisatsune, N. Haaddock Suarez, *Inorg. Chem.*, **3**, 168(1964).
- 3) H. A. Bent, B. Crawford, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1793(1957).
- 4) H. T. H. Chilton, G. Porter, *Spectrochim. Acta*, **16**, 390(1960).
- 5) J. N. Pitts, Jr., J. K. S. Wen, E. A. Schuck, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2606(1964).
- 6) A. W. Baker, *J. Phys. Chem.*, **61**, 450(1957).

わっている吸収帯はつきつようにして補正する。反応開始前の disk の最初の質量を再圧縮したときの質量で除し、その値を再圧縮後に求めた吸収スペクトルの強度に乗すると吸収帯は反応前の disk のものに相当することになる。このようにして質量の変化により吸収強度を補正した方が disk の厚さを直接マイクロメーターで測定して強度を補正するより正確である。

2.3 照射

今日では紫外線ランプやその他の種々の光源があるが、ハロゲン化アルカリ disk 内で反応を始めるのに ^{60}Co からの γ 線を使うことがもっとも便利である。 γ 線照射は通常空気中で、また常温で行ない、そのさい disk は一つずつポリエチレンの袋の中に密閉する。真空中、あるいは窒素のような不活性な気体中で disk を照射する場合には真空中にできるガラス器の中に disk を入れる。それと同様な容器を Dewar びんに入れば液体窒素温度でも disk を照射することができろ。

ハロゲン化アルカリを圧縮してつくった disk を γ 線にあてると、disk に色がつく。たとえば KCl のマトリックスでは紫色になり、KBr は照射後青色になる。KI マトリックスは照射直後緑色であるが、しばらくすると黄色に変わる。照射された disk はこのような色を長くもたず、たいてい数時間後にそれぞれの色は消失する。disk を熱したり実験室のケイ光燈にあてると脱色がはやまる。溶質が入っていない KBr の disk では照射により生じた色とともに 600 $\text{m}\mu$ にある弱い吸収帯ともう 1 本 270 $\text{m}\mu$ にある強いバンドが測定される。その上、disk は $g \approx 2.00$ で 480 gauss の幅をもつ ESR 吸収線をもっている。この ESR シグナルと可視および紫外吸収帯は disk の色が消えると同時になくなる。

2.4 化学的処理

KBr などの disk は熱分解あるいは照射実験が終わったあと化学的な処理ができる。disk は種々の溶剤の中でねりつぶし、あとにその溶媒を化学的に分析したり、また再製した disk は赤外吸収スペクトルで調べることができろ。酸性、塩基性の水溶液も溶剤として使用できるが、そのさいは freeze-dry 法によって disk を再生すればよい。特殊の気体の中で disk をねる場合にはもう少し手のこんだ装置が必要かもしれないが、酸素や二酸化炭素のようなものであれば単にポリエチレンの袋に気体を入れ、外から手で disk を粉にすればよい。

2.5 実験装置

disk 内の化学的变化を観測するため、おもに使用された実験方法は赤外分光法である。disk は厚さが比較的薄いのでその赤外吸収スペクトルは通常 300 cm^{-1} ぐらいまで測定できる。分光計としては Perkin-Elmer の 21 型や 112 型のプリズム式のものをはじめ 521 型および 225 型の回折格子式分光計をも使用した。disk 内に隔離された固体溶質の吸収帯の多くは普通より幅が狭く鋭い形をもっているため、それを測定するさい、できるだけ実験誤差を少なくするために分光計の分解能や走査条件を有効に選ぶ必要がある。また速度測定の場合は、赤外吸収帯の透過度の実験誤差が数パーセント以下になるようにスペクトルを測定すべきである。通常のスペクトルの測定には disk は分光計の試料室内の温度で行ない、必要ときにはガラス製の低温セルを用いて液体窒素温度でスペクトルを測定したこともある。また 250°C 程度までの高温測定には市販の高温液体セルホルダーを使用した。

ハロゲン化アルカリの disk は可視および近紫外部でもかなり透明なので、Cary 14 型分光計などにより 2 μ から 250 $\text{m}\mu$ 付近までのスペクトルをも測定できる。この場合には簡単な試料保持装置で disk を試料光路側に入れ、標準光路側には何も入れずに測定した。

ESR スペクトル測定には Varian の V 4502-06 型電子スピン共鳴装置に multipurpose cavity を用いた。一般の測定には 50 mg ぐらいの disk の破片で十分にイオンラジカルのスペクトルが測定された。ラジカルの濃度は ESR スペクトルの強度を Varian の標準 pitch と比較して求めた。また ESR の g 値は DPPH などを使って定めた。ラジカルの崩壊および ESR スペクトル幅の温度依存性を調べるには可変温度プローブを使用した。

disk の熱処理に使われた電気炉はみな簡単な装置である。100°C 程度までの温度には普通のガラス器乾燥炉で十分である。また 100 から 300°C ぐらいの間の温度には、温度の調節できる家庭用電気ストーブの上に適当な大きさのアルミニウムの板をのせればよい。炉ができる。この場合にはアルミニウム板の横に穴をあけて、そこにサンプルを入れればよい。それ以上 600°C ぐらいの高温の場合には市販の電気炉に余分の熱絶縁材と温度調節装置を入れたものを使った。化学反応の研究のさい、炉の温度の精度は $\pm 1^\circ\text{C}$ 程度にたもった。

3 結 果

3.1 溶質の分布

イオン化合物をハロゲン化アルカリのマトリックス内にねりこんでつくった disk の赤外吸収スペクトルは、一般にその溶質の nujol mull からえたスペクトルによく似ている。したがって disk 内の溶質イオンの分子環境は大体もとの結晶内での環境に近いものと想像できる。そのために溶質の赤外吸収スペクトル吸収帯の波数は比較的マトリックスの種類に影響されない。また disk を圧縮するさいの圧力の大きさにも波数はほとんど関係ない。しかし水素化ホウ素カリウムのような簡単な溶質をマトリックス塩と長い間ねっていると、次第に新しい吸収帯が現われる。この吸収帯は各マトリックスにつき特有の波数をもっているが、disk を数分 500°C ぐらいで熱するとこの吸収帯はさらに強くなってくる。その波数は水素化ホウ素カリウムを使っても、あるいは水素化ホウ素ナトリウムを溶質として用いても同一である。したがってこの固有波数は溶質イオンがマトリックスと固溶体をつくったことを示す。このようにしてえられた実験結果は前に Ketelaar と Schutte⁷⁾ により求められたものによく一致している。

BH_4^- のような小さいイオンはマトリックスの微結晶の格子内にあるイオン空位に入り固溶体をつくることは当然であるが、大きなイオンも無理に格子の中に入れることもできる。この例を図 1 に示す。ここでスペクトル A は過塩素酸カリウムを塩化カリウムとねり合わせてつくった disk の 1100 cm^{-1} 付近の吸収であるが、この disk を図中で示した条件で加熱すると鋭い吸収帯が現われ、ついにこれらの鋭いバンドのみが残る。図の C はいまだ完全に以上のような変化をしていないが、熱しつづけると次第にバ

7) J. A. A. Ketelaar, C. J. H. Schutte, *Spectrochim. Acta*, 17, 1210 (1961).

8) D. Linnehan, Ph. D. Thesis research in progress, The Pennsylvania State University.

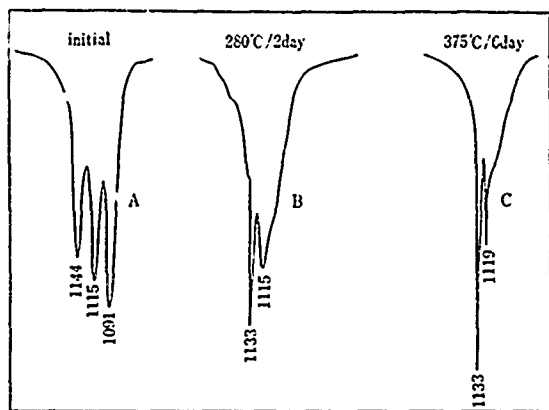
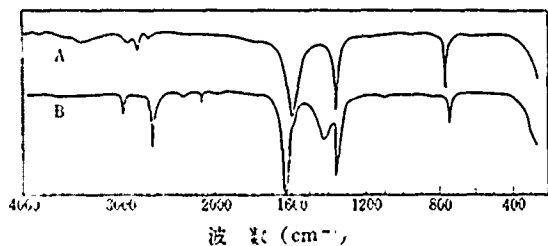


図1 KCl マトリックス内における ClO_4^- イオンの赤外吸収スペクトルの変化

ンドのすその幅が狭じ、最後にえられるスペクトルは ClO_4^- イオンを KBr や KI マトリックスとともに固溶体とした disk のスペクトルと同様である。Krynauw と Schutte⁹⁾ はすでに freeze-dry 法により ClO_4^- と臭化カリウムやヨウ化カリウムの固溶体をつくってそのスペクトルを測定した。彼らの結果は disk を熱してえた結果と同じである。KCl のマトリックスの場合には ClO_4^- を無塩に格子の中に入れたが、赤外吸収スペクトルによると、この溶質の分子構造には変化がない。たとえば縮重振動が分裂するような振動選択律に変化がないことがわかる。

比較的簡単なイオンであるにもかかわらず、そのイオンが固溶体を生ずるさい、意外にもその分子構造にひずみができた例として硝酸塩イオンがあげられる¹⁰⁾。このイオンが固溶体になるときに観測できるスペクトルの変化は図2に示してある。この図のAのスペクトルは硝酸ナトリウムを臭化カリウムにねりこんでつくった disk からえたもので、freeze-dry 法や nujol 法を使っても同様なスペクトルがえられる。この disk を 500°C で数分熱するとBのようなスペクトルがえられる。このようないぢりしい変化は溶質の熱分解によるものではない。なぜならばBのような赤外吸収スペクトルをもっている disk を freeze-dry すれば図のAのようなスペクトルが再現する。あるいは、disk をねったり常温で数週間放置しておくと、ある程度以前と同様なスペクトルが現われる。しかしこのように処理した disk をふたたび熱すると又



A: 熱処理前, B: 500°C, 2分熱処理後

図2 KBr マトリックス内における HCO_3^- イオンの赤外吸収スペクトルの変化

9) G. N. Krynauw, C. J. H. Schutte, *Spectrochim. Act.*, 21, 1947 (1965).

10) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.*, 70, 1261 (1966).

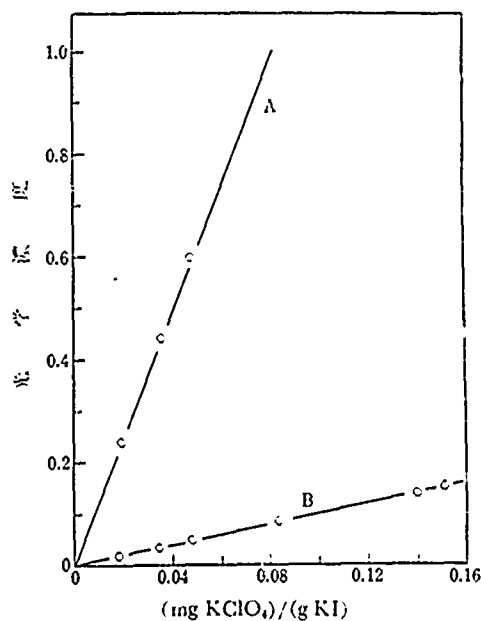
わった赤外吸収スペクトルがすたえられる。熱によって生じた新しい赤外吸収スペクトルの波数は各マトリックスによって異なるが、表1にその結果をまとめて示す。また炭素や水素の同位元素を含む分子についての結果も示してある。このような波数は、最初の溶質が硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、あるいは HCO_3^- を固溶体として含む他のマトリックスの断片であっても同一の結果がえられる。

表1 ハロゲン化カリウムマトリックス内の硝酸イオンの赤外吸収スペクトルの

振動型	KCl $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{D}^{13}\text{CO}_3^-$	KI $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$
CH 伸 縮	2683	2666.2	2644.3	1995.6	2643
CO_2 反対称伸縮	1643	1632.9	1590.7	1621.9	1617
CH 面内変角	1456	1444.6	1444.6	1065.4	1429
CO_2 対称伸縮	1357	1350.4	1329.5	1327.7	1344
CO_2 変 角	755	752.3	745.0	744.8	753

注 a) 波数の単位は cm^{-1} 。スペクトルは液体窒素温度で測定されたもの。引用文献 10) を照。

固溶体になった溶質イオンの赤外吸収帯は図1のように鋭い。そしてこれらのバンドの強度は濃度に関して直線的に変化する。図3には KI マトリックス内(freeze-dry)の ClO_4^- の 2 本の赤外吸収帯がどのように濃度と関係しているかを示してある。この場合の濃度は $(\text{mg KClO}_4)/(\text{g KI})$ として表わし、吸収帯の強度(optical density)は直径 13 mm のちょうど 0.4 g の質量をもつ disk のものに相当するように補正してある。1113 cm^{-1} にあるもっとも強い ClO_4^- 伸縮振動の吸収係数は $5900 (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度にも達する。この吸収帯は他のハロゲン化カリウムマトリックスでもほぼ同じような値をもっている。



A: 1113 cm^{-1} , 5900 $(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

B: 628 cm^{-1} , 500 $(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

13 mm, 0.400 g の disk による。

図3 KI マトリックス内における ClO_4^- イオンの赤外吸収スペクトルの強度

現在までに観測されたもっとも鋭い赤外吸収帯はハロゲン化アルカリマトリックス中に隔離されたシアニ酸塩のイオンのものである¹¹⁾。この場合にはもっとも強い 2181.8cm^{-1} の吸収の強度は KCl マトリックス内では $1.6 \times 10^4 (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ である。したがって 300 mg の KCl の disk では容易に $0.5\text{ }\mu\text{g}$ ぐらいのシアニ酸カリウムを観測できる。これはこのバンドの幅は 1.4 cm^{-1} であるが、disk を液体窒素温度まで冷却すると幅は 0.68 cm^{-1} に減少する。このような低温でなおバンドは完全に分岐により分解されていないであろうが、吸収帯は低温でも常温でも Lorentz 形をしている。disk により測定した OCN^- イオンの基準振動数や多くの倍音、結合音の波数は他の研究者¹²⁾ が同じマトリックスの単結晶によりえた結果とよく一致している。

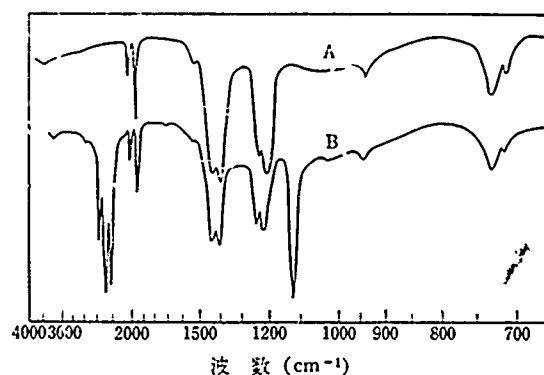
溶質として用いられるイオンが複雑になるにしたがってその赤外吸収スペクトルは disk のマトリックスの種類により強く影響される。図 5 はその例であるが、ここには $(\text{BO}_2^-)_3$ イオンを 3 種のハロゲン化ナトリウムのマトリックスに入れて測定したスペクトルが示されている¹³⁾。この溶質イオンは、あとに述べるようにマトリックス内で直接 BH_4^- を酸化してつくったものである。区中のスペクトルの種々の変化は溶質イオンの分子構造の変化により生じたものと思われるが、実際にはその変化がどのようなものであるかは明らかでない。このような問題は複雑な溶質を用いた場合によく現われ、そのため disk によって求めた実験結果が疑わしくなることが多い。

著者が採用した溶質は主としてナトリウムとカリウム塩であったが、こちらを用いても異なった結果はえられなかった。これらの塩からえられた最初の赤外吸収スペクトルは少々違っていたが、一度 disk を熱したあとは同じスペクトルがえられた。したがって disk を熱するとすみやかに陽イオン交換が起こることがわかる。しかし著者らが調べた 2 種のカルシウム塩の場合にはこのようなイオン交換は起こらなかった。そして熱したものの赤外吸収スペクトルはほぼマトリックスと関係がなかった。シュウ酸カルシウムの場合に測定されたスペクトルは図 13 に示してある¹⁴⁾。A は KBr に混ぜたシュウ酸カルシウムの微結晶のスペクトルであり、それには結晶水の存在を示している。この disk を熱すると B がえられ、このスペクトルは KBr 中のシュウ酸カルシウム分子のものと解釈できるが、それは図 12 に示した KBr マトリックス内の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンのスペクトル¹⁵⁾ と同一で、よい。以上述べたことと同様な結果がギ酸カルシウムにおいてもえられた。この場合にはギ酸塩イオンは熱したあとも分子構造に变化がなかった¹⁶⁾。あとに述べるが KBr マトリックス内でシュウ酸カルシウムやギ酸カルシウムを熱分解すれば炭酸カルシウムが生成物としてえられる。

3.2 化学反応

最化しやすい溶質を含む disk を数分高温で熱すると、その赤外吸収スペクトルに溶質およびその酸化物の吸収が現われる。図

4 の B はこのようにして 500°C で KBr 内の BH_4^- を酸化してえたものである¹⁶⁾。このスペクトルで 2300cm^{-1} にある 3 本と 1130cm^{-1} にある 1 本のバンドは BH_4^- の赤外吸収帯であり、その他のバンドは各種の酸化ホウ素によるものである。A は BH_4^- を完全に酸化した場合のスペクトルで、それは最初から ClO_4^- のような酸化剤を第二の溶質として disk に入れて熱して測定してえたものである。B と違って BH_4^- の強い吸収はすべて消失している。逆に disk 内にトラップされている空気で熱による酸化を減少するには、常温から反応温度までゆっくり disk の温度を上げればよい。マトリックス粉末を熱によりガス抜きにし、それと溶質とを真空ガス中中でめることにより酸化をなくすることもできる。



A: 完全反応, B: 不完全反応

図 4 KBr マトリックス内における BH_4^- イオンの酸化反応

図 4 の酸化ホウ素のスペクトル中、 2000cm^{-1} 付近にある鋭い 2 本のバンドは BO_2^- イオン¹⁷⁾ の対称伸縮振動によるものである。このイオンは直線対称構造をもっているため、 2000cm^{-1} のバンド以外の赤外バンドは 590cm^{-1} 付近の変角振動だけである。表 2 には各マトリックス内で観測された BO_2^- の赤外バンドの波数が示してある。この結果は BO_2^- を不純物として含むハロゲン化アルカリ単結晶について Price¹⁷⁾ によりえられた結果とよく一致している。図 4 でその他の赤外バンドは $(\text{BO}_2^-)_3$ によるものとすでに帰属されている¹⁶⁾。しかし、このイオンの基準

表 2 ハロゲン化アルカリマトリックス内の BO_2^- イオンの赤外吸収スペクトル (cm^{-1})

マトリックス	Pressed disk ^{a)}		単結晶 ^{b)}	
	ν_3	ν_2	ν_1	ν_2
NaCl	1995	—	1995.8	583.70
NaBr	1971	—	1971.9	581.35
NaI	1948	—	1948.0	579.33
KCl	1972	589	1972.8	589.74
KBr	1959	588	1958.4	588.64
KI	1943	586	1942.9	586.68
CsBr	1948	—	1947.5	—

注 a) 引用文献 2), b) 引用文献 17)。

11) V. Schettino, I. C. Hisatsune, to be published.

12) J. C. Decius, D. J. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1286 (1967); ならびにそこに引用されている他の文献をも参照。

13) F. F. Freeberg, K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, J. M. Schempf, *J. Phys. Chem.*, **71**, 397 (1967).

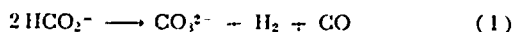
14) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *ibid.*, **71**, 392 (1967).

15) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *ibid.*, **69**, 583 (1965).

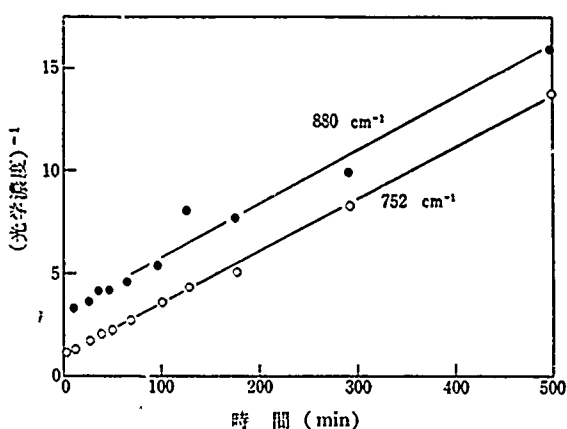
16) N. Haddock Suarez, M. S. Thesis, The Pennsylvania State University, June 1963.

17) W. C. Price, Final Report, U. S. Army Contract No. DA-91-591-ENC-2127, University of London, U. K., January 1961.

熱分解反応はつぎのようになることがわかる。



ギ酸塩の減少速度に対してギ酸塩の濃度を対数目盛のグラフでプロットすると、反応は二次式のものとなる。これにはギ酸のどの赤外バンドを観測してもよい。また実際に図8のようなギ酸塩の赤外吸収強度の逆数を時間に対してプロットすれば図9のような直線がえられる。同様に炭酸塩のバンドを使用した結果も、9に示してある。この場合には(1)式を使って CO_3^{2-} を HCO_3^- の濃度に補正してある。ギ酸塩および炭酸塩からえられた二次の反応速度定数は等しく、表3に Arrhenius 式として表わされるような結果がえられた。この表には DCO_3^- の実験結果をも示してある。



3.24 mg $\text{NaHCO}_3/\text{g KBr}$ の disk による。577°C
752 cm^{-1} は HCO_3^- , 880 cm^{-1} は CO_3^{2-} による。

図9 KBrマトリックス内における HCO_3^- イオンの二次反応

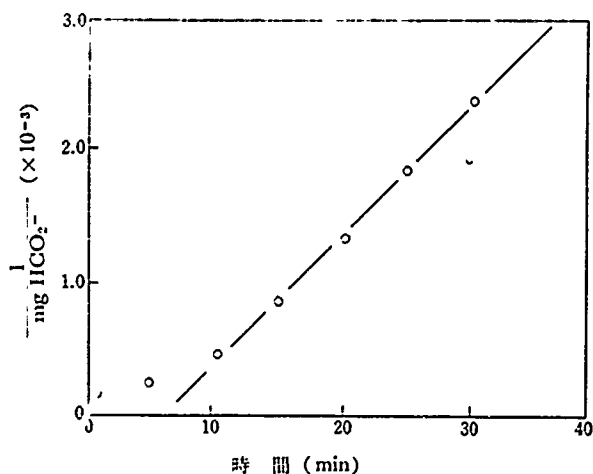
表3 KBrマトリックス内のギ酸塩の熱分解速度の

赤外バンド (cm^{-1})	活性化エネルギー (kcal/mol)	ヒンゲ因子
752 KHCO_3	50.7 ± 3.5	$2.0 \times 10^{10} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
880 K_2CO_3	49.5 ± 3.5	8.0×10^9 //
745 KDCO_3	54.5 ± 3.5	1.0×10^{12} //
784 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	52.0 ± 3.0	$4.4 \times 10^{11} \text{sec}^{-1}$
875 CaCO_3	50.0 ± 3.0	1.3×10^{11} //
779 $\text{Ca}(\text{DCO}_3)_2$	59.0 ± 3.0	1.5×10^{13} //

注a) 引用文献10)および15)から。

ギ酸ナトリウムやギ酸カリウムの結晶は分解する前に融解してしまうので、普通の TGA 法ではその熱分解反応は研究できない。しかしこれらのギ酸塩も KBr などのマトリックスに入れた disk とすればそれを TGA に適用することができる。図10では (27.4 mg NaHCO_3)/(g KBr) の disk を 570°C で熱したときの TGA 結果が示されている。この反応は明らかに二次式でその速度定数は $1.7 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。表3の赤外吸収スペクトルから計算した定数は $1.8 \times 10^{-3} (\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ となる。

ギ酸塩の二次の分解反応速度定数の値はある程度マトリックスの種類によって異なるが¹⁰⁾、各マトリックスからの活性化エネルギーの相違は実験誤差の範囲内で一致する。しかし KI と NaBr マトリックスから求めた速度定数は確かに KCl や KBr のものより約10倍大きい。しかしギ酸カルシウムの場合には反応は一



27.4 mg $\text{NaHCO}_3/\text{g KBr}$ の disk による。570°C
TGA 法による。

図10 KBrマトリックス内における HCO_3^- イオンの分解反応

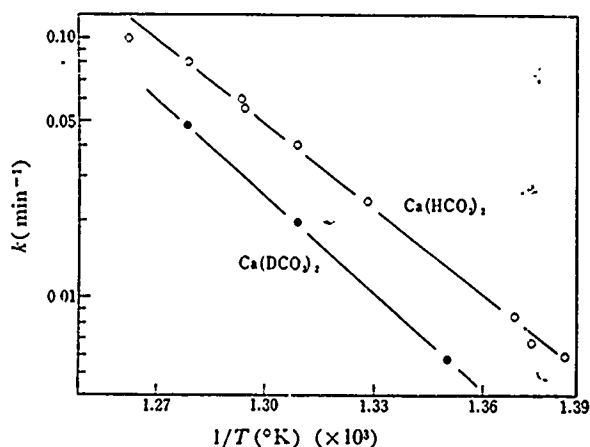


図11 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ と $\text{Ca}(\text{DCO}_3)_2$ との Arrhenius 式

次式になり、炭酸カルシウムが生成物としてえられる¹⁵⁾。図11に示した Arrhenius 式を表わす直線は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ と $\text{Ca}(\text{DCO}_3)_2$ の分解から求めた速度定数によるものである。この図から求めた活性化エネルギーは表3に示したようにギ酸塩イオンそのものから求めたものとほぼ同じ値である。固体のギ酸カルシウムの TGA から同様な活性化エネルギーがえられるが、TGA の速度定数は赤外吸収スペクトルからえた定数よりも30倍ほど大きい。この違いは TGA の試料が一酸化炭素の発熱酸化反応によりその温度が炉の温度よりもかなり高いためであると思われる。酸素ガス中でギ酸カルシウムの分解を温度差分析法で調べると試料の温度が上昇することが確認される。もし TGA にもギ酸カルシウムを含む disk を用いたならば、TGA の直線の勾配が小さくなり、しかもその結果は赤外吸収スペクトルからえたものと同様なものが求められる。たとえば 10 mg $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2/\text{g KBr}$ の disk により 472°C の TGA 法からは $4.2 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ の反応速度定数がえられるが、これは赤外吸収スペクトルから計算された $3.0 \times 10^{-4} \text{sec}^{-1}$ とよく一致している。

表4にはシュウ酸カリウムとシュウ酸カルシウムとの KBr マトリックスにおける熱分解速度定数から求めた Arrhenius のパラ

メーターが示してある。前に述べたギ酸塩の分解の場合と違って、この反応はカリウムとカルシウム両塩とも一次型式の分解である。両塩の反応活性化エネルギーも測定誤差内で同一であるが、カリウムからえた速度定数はカルシウムからのものより約2倍ほど大きい。この相違は実験誤よりも明らかに大きい。直接シュウ酸カルシウムの TGA 研究によりこの分解反応は確かに分子の環境により影響されることがわかった¹⁹⁾。

表 4 KBr マトリックス内のシュウ酸塩の熱分解速度の

赤外バンド (cm^{-1})	活性化エネルギー (kcal/mol)	半減期 (sec^{-1})
785 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	60 ± 6	0.68×10^{13}
880 K_2CO_3	63 ± 6	4.3×10^{13}
1638 1313 CaC_2O_4 ^{b)}	68 ± 5	9.3×10^{14}
1435 872 CaCO_3	66 ± 5	3.0×10^{14}

注 a) 引用文献 13) および 14) から。

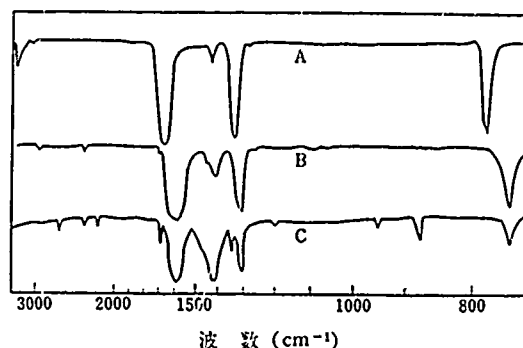
b) 臭化カルシウムとシュウ酸から合成したもの(文献 13) 参照)。

その場合の TGA 法からの速度定数は 100 倍程度も赤外吸収スペクトルの結果より大きい。しかし TGA 法に $\text{CaC}_2\text{O}_4/\text{KBr}$ の disk を使えば赤外と同様な結果がえられる。たとえば 510°C で 10 mg/g のカルシウム塩の KBr disk から $1.7 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ が求められたのにくらべて赤外法からの結果は $1.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ である。

シュウ酸カルシウムの熱分解に影響をおよぼすもう一つの要素はこの化合物の合成法である。この分子を臭化カルシウムとシュウ酸からつくると、その KBr disk の赤外吸収スペクトルに熱処理中に 2 本の新しいバンドが一時的に現われる(図 13 参照、矢印で示すバンド)。このような現象は普通の試料のシュウ酸カルシウムや、図 12 に示してあるようにカリウム塩からは観測できない。また臭化カルシウムから合成した試料は TGA 法による普通のシュウ酸カルシウムの分解速度の 1/2 ぐらいのはやで分解する。そしてその温度差分析曲線には余分のピークが見られる。このような異常な現象は前に述べたようにねじれた $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ の分子がてき、それが分解することによるものと思われる¹⁹⁾。

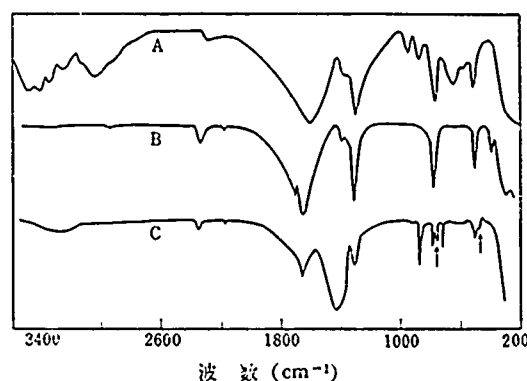
KBr disk 内でシュウ酸カリウムを熱分解すると炭酸塩のスペクトル以外にかならず 2 種の副生成物の赤外吸収スペクトルが強く観測される¹⁹⁾。この副生成物の一つは表 1 のようなバンドを持っているのでギ酸塩であることがすぐわかる。残りの生成物は赤外吸収スペクトルの研究の結果、炭酸水素塩イオンのモノマーであることがわかった²⁰⁾。そのイオンの赤外吸収スペクトルの波数は表 5 に示してある。この 2 種の副生成物はシュウ酸塩イオンが水と反応して生ずる。したがってシュウ酸カリウム、KBr disk を重水から freeze-dry し、それを分解すれば DCO_3^- と DCO_2^- がえられる。普通の disk にトラップされている水の量はほぼ一定しているため、これらの副生成物のてき量は最初のシュウ酸塩の濃度には関係ない。しかし反応から生ずる炭酸塩の収量はシュウ酸カリウムの量により異なる。たとえば、 $0.313 \text{ mg K}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{g KBr}$ の disk では炭酸塩の収量は 25% にすぎない。

20) D. L. Bernitt, K. C. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, 42, 3553(1955)。



A: 熱処理前, B: 508°C , 5 分熱処理後,
C: 508°C , 100 分熱処理後
1.5 $\text{mg Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{g KBr}$ の disk による。

図 12 KBr マトリックス内における $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの赤外吸収スペクトル



A: 熱処理前, B: 490°C , 2 分熱処理後,
C: 490°C , 543 分熱処理後

図 13 KBr マトリックス内における CaC_2O_4 の赤外吸収スペクトル

表 5 ハロゲン化カリウム内の炭酸水素塩イオンの赤外吸収スペクトル (cm^{-1}) の

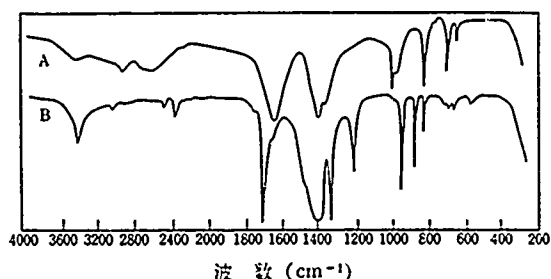
基準振動	KCl $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{H}^{13}\text{CO}_3^-$	KBr $\text{D}^{12}\text{CO}_3^-$	KI $\text{H}^{12}\text{CO}_3^-$
OH 伸縮	3339	3390	3390	2517	3417
CO_3 逆対称伸縮	1701	1697	1651	1687	1687
CO_3 対称伸縮	1346	1338	1313	1338	1328
HOC 変角	1218	1211	1211	975	1205
C-(OH)伸縮	971	960	950	960	949
CO_2 変角	713	712	712	712	714
OH 面内変角	589	579	579	579	566
CO_2 面外変角	840	835	809	835	835
OH おじれ	672	660	660	486	655

注 a) スペクトルの測定は液体窒素温度で行なった。引用文献 20) 参照。

た。反応のうちの 75% は HCO_3^- と HCO_2^- を与えた。それにくらべてシュウ酸カルシウムの分解の場合には炭酸カルシウムの収量は 90% 以上である。

炭酸水素塩のモノマーイオンの赤外吸収スペクトルの確認はつきりした簡単な法で行なった。普通に炭酸水素塩を含む disk を熱しておけば、その塩基イオンは環状二量体として存在している。そのようなイオンを 2 mg/g 含む KBr disk の赤外吸

収スペクトルは図 14 の A のスペクトルである。しかしこの disk を 480°C で 30 秒くらい熱すると、再圧縮した disk のスペクトルは B に変わる。このスペクトルでは炭酸塩イオンのバンド以外に多くの鋭い吸収帯がある。後者のバンドは同位元素置換の研究や完全な基準振動の計算結果から HCO_3^- イオンによることが明らかになった。図 14 の B のスペクトルで強くしかも幅の広いバンドが 1400cm^{-1} にあるが、これは分解によりかなりの CO_3^{2-} ができたことを示す。しかし最初の溶質の量を少なくすれば CO_3^{2-} の生成する量がかなり減少する。図 15 はそのようにしてつくった disk のスペクトルであるが、ここでは 1400cm^{-1} のバンドはきわめて弱い。



A: 熱処理前, B: 480°C, 30 秒熱処理後
2 mg $\text{KHCO}_3/\text{g KBr}$ の disk による。

図 14 KBr マトリックス内における炭酸水素イオンの赤外吸収スペクトル

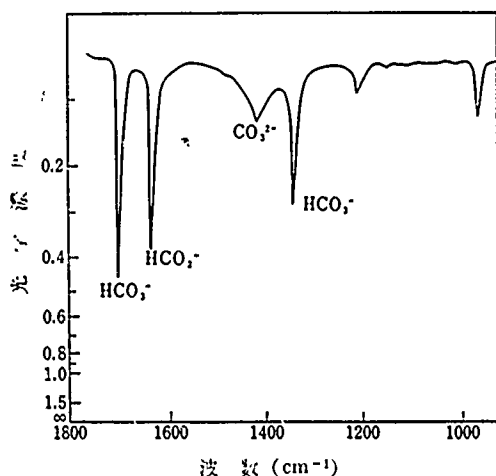


図 15 KBr マトリックス内における HCO_3^- イオンの赤外吸収スペクトル(熱分解のさい)

ハロゲン化アルカリのマトリックス内に隔離された炭酸水素塩のイオンは常温では比較的安定である。しかしこの disk を 500°C くらいで数時間熱するとギ酸塩が生ずることが見いだされた²¹⁾。図 15 のスペクトル中 1630cm^{-1} にある強いバンドはこのイオンによるものである。この異常な反応では炭酸水素塩の減少とギ酸塩の増加が一次式で表わされ、488°C では反応速度定数が $5.4 \times 10^{-4}\text{sec}^{-1}$ である²²⁾。重水素を含む炭酸水素塩からは DCO_2^- が

えられる。またこの反応は前述のギ酸塩熱分解のさい、少量の HCO_3^- が現われる反応と関係があるかもしれない¹⁰⁾。

以上考察した化学反応の研究ではその赤外吸収スペクトルがよく知られている反応物や生成物をもつ反応ばかりであった。しかし KBr disk の方法で反応速度を調べるのにはその化合物のスペクトルが完全に振動型の帰属がされている必要はない。図 16 ではまた赤外吸収スペクトルの振動型が十分帰属されていない化合物の反応速度測定の場合を示している²³⁾。この赤外吸収スペクトルはマレイン酸塩(シス形)とフマル酸塩(トランス形)の両イオンを含んだ KBr disk からえたもので、つぎのような異性化反応(2)式の中間の状態を示す。

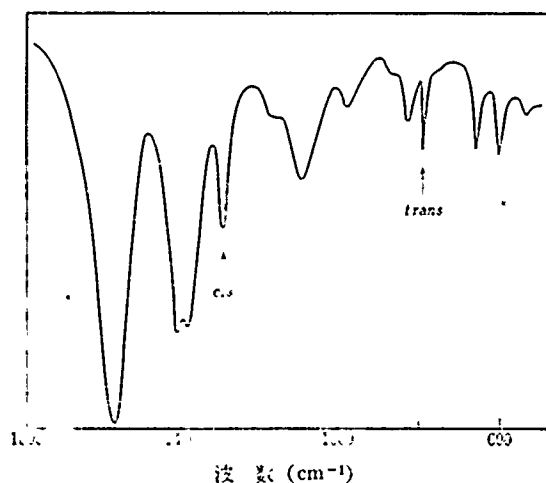
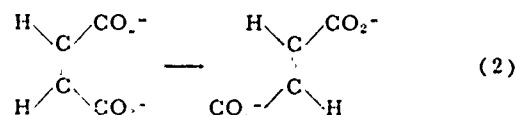


図 16 KBr マトリックス内におけるマレイン酸塩-フマル酸塩イオンの異性化反応

この異性化反応はよく知られているが²⁴⁾、これは TGA 法では研究できなかった。図 16 のスペクトルを示した KBr disk は最初マレイン酸塩イオンバンドのみを示した。しかし disk を 200~300°C に熱するとマレイン酸塩の吸収帯が弱くなるにつれて生成体のフマル酸塩のバンドが強くなる。反応が完了したのちは単にフマル酸塩のスペクトルのみが残る。この両イオンの赤外吸収スペクトルに振動型の帰属は行なわれていないが、図中矢印で示してある重なる位置にない 2 本のバンドを使用すればこの興味ある反応を研究することかできる。KCl のマトリックスではその速度定数は $5.3 \times 10^{-4} \exp[-47.8 \text{ kcal}/RT] \cdot \text{sec}^{-1}$ である。他の KBr や KI のマトリックスでもほぼ同様な結果がえられる。このように赤外吸収スペクトルによる研究は、またこの反応が定量的であることとフマル酸塩イオンの熱分解はさらに高い温度でしか起こらないという事実を示している。

3.3 照射実験

ギ酸塩がマトリックスと固溶体をつくったさい、その赤外吸収

21) I. C. Hisatsune, K. O. Hartman, *Science*, 145, 1455 (1964).

22) I. Adl, Ph. D. Thesis research in progress, The Pennsylvania State University.

23) R. Pichai, V. Schettino, I. C. Hisatsune, to be published.

24) R. B. Cundall, "Progress in Reaction Kinetics", Pergamon Press 1964) Vol. 2, p. 165.

スペクトルで CH 伸縮振動のバンドがいくさしく低波数側にシフトした事実は、この化学結合が弱くなったことを証明する。したがってこの結合は γ 線によって容易に切断できることと想像される。実際に予想したとおりに、 γ 線を照射した disk からは常温でも CO_2^- イオンラジカルによる強い ESR 線が観測できらる²⁵⁾。

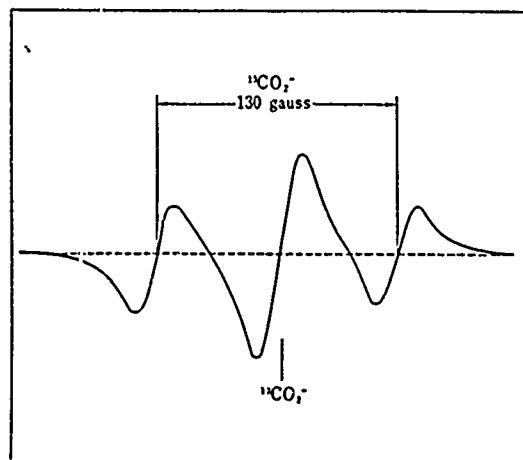


図 17 KBr マトリックス内における CO_2^- ラジカルの ESR スペクトル (54% ^{13}C を含む)

図 17 では 1.3 mg のギ酸ナトリウム (54% ^{13}C) を固溶体とした KBr disk からえた常温の ESR スペクトルを示している²⁶⁾。もし ^{13}C のみのギ酸塩イオンに照射すれば、中央の ESR 線だけが残る。すべてのハロゲン化カリウムマトリックス内に安定化した CO_2^- ラジカルの ESR の g 値、線幅、 ^{13}C による超微細構造分裂線などは表 6 にまとめてある。ここには熱処理されていない KBr disk からの結果をも示してある。この場合の溶質はまだギ酸ナトリウムの微結晶であるが、それからの CO_2^- の ESR スペクトルは $^{23}\text{Na}^+$ イオンによる超微細構造分裂線がさらに現われる。しかしこのような分裂は NaBr マトリックス内で CO_2^- を隔離したときには観測されなかった。著者らがえた加熱されていない KBr disk からの結果は Ovenall と Whiffen²⁵⁾ がギ酸ナトリウム単結晶から求めた結果と大体同じである。

図 18 のスペクトルは炭素同位元素を含むギ酸塩の KBr 固溶体を γ 線で照射したのちに測定したものであるが、この測定はバンドを鋭くするために disk を液体窒素温度まで冷却して行なった。スペクトルには 1671.0 と 1626.5 cm^{-1} との 2 本の新しい赤外吸収帯が現われている。もし ^{13}C の試料のみを使えば前者のバンドだけが観測できる。また DCO_2^- を使用しても前と同一の波数をもったバンドが現われる。図 19 に示してあるように 1671 cm^{-1} の赤外バンドの強度は CO_2^- ラジカルの ESR 線の強度とよく対応していること、1671 cm^{-1} の吸収帯は CO_2^- によるものと考えてよい。図 19 の白丸は照射時間を増加させた実験結果である。また黒丸はラジカルを熱により崩壊してから測定したものである。

通常の KBr の disk は可視や紫外部でもかなり透明であるが

25) D. W. Ovenall, D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, 4, 145 (1961).

26) K. O. Hartman, I. C. Hisatsune, *J. Chem. Phys.*, 44, 1913 (1966).

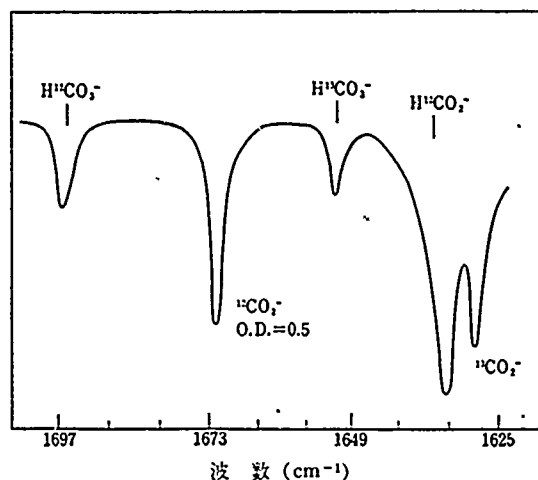


図 18 KBr マトリックス内における CO_2^- ラジカルの赤外吸収スペクトル (54% ^{13}C を含む。測定温度 -190°C)

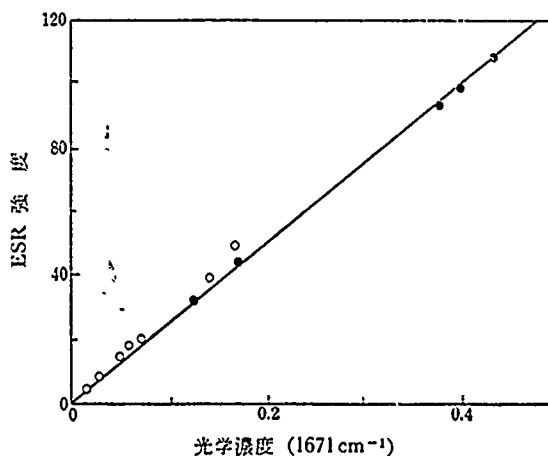
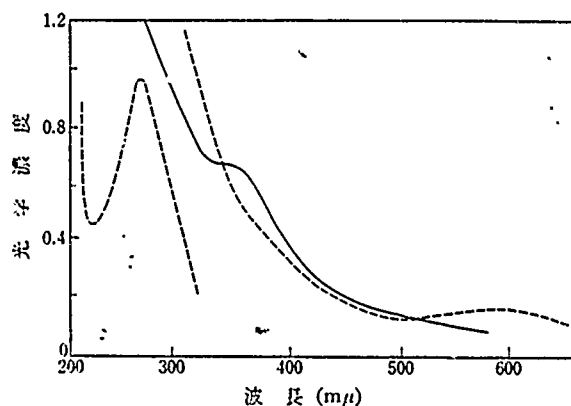


図 19 KBr マトリックス内における CO_2^- ラジカルの ESR および赤外吸収スペクトルの強度関係

で、照射された disk も図 20 のようにこのスペクトル部分でも測定できる²⁶⁾。この図の実線はギ酸塩と臭化カリウムの固溶体の disk について照射後に測定したスペクトルであり、 CO_2^- ラジカルによる弱い 365 $\text{m}\mu$ の新しいバンドが見られる。このバンドは溶質が入っていない disk に照射しても (図 20 の点線スペクトル)



----: 溶質なしの disk
—: 1.7 mg NaHCO_2/g KBr の固溶体 disk

図 20 γ 線照射後の KBr マトリックスの電子スペクトル

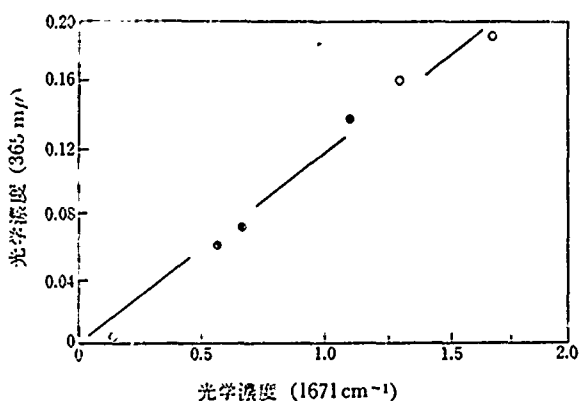


図 21 KBr マトリックス内における $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ラジカルの電子および赤外吸収スペクトルの強度関係

現われなければならず、その強度は 1671 cm^{-1} の赤外バンドと図 21 に示してあるように対応している。図 21 の点は図 19 と同様にラジカル増加(白丸)および減少(黒丸)の実験結果を表わしている。

KBr マトリックス内に隔離された $\text{CO}_2^{\cdot-}$ のラジカルは常温でも安定である。しかし disk をつけて照射したりまたは 100°C ぐらいで熱するとラジカルの濃度は減少する²⁶⁾。ラジカルの減少におよぼすおもな反応はラジカルとマトリックス内にある少量の水との間に起こるもので、生成物としては HCO_2^- と HCO_3^- ができる。したがって、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ と HCO_2^- が入っている disk を重水から freeze-dry を行なえば、再製された disk からは $\text{DCO}_2^{\cdot-}$ と DCO_3^- の赤外吸収スペクトルが測定される。逆に $\text{CO}_2^{\cdot-}$ と DCO_2^- の disk を水に溶かせば、今度は HCO_2^- と HCO_3^- とがえられる。ラジカルの 1671 cm^{-1} の吸収帯によりその減少速度を $85\sim 180^\circ\text{C}$ 間で測定すると、反応は一次反応であり約 6 kcal/mol の活性化エネルギーを持っていることがわかる²⁶⁾。しかしこの反応を利用して disk 内の水をなくしてしまえば、反応はついに二次式にしたがって変化する²⁷⁾。

ギ酸塩を KBr disk で数日間 γ 線にあてると、 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の ESR 線以外の新しい ESR 吸収が弱く現われてくる。炭酸水素塩のモノマーを照射したときにも同一の ESR 線が観測できる。この新しい ESR 吸収はつぎのような実験結果により $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ラジカルのものと確認できる。まず、図 22 のように照射時間を長くした場合の ESR 線強度の増加する速度は HCO_3^- の赤外バンド(最強のもの)の弱くなる速度に対応している。したがって、ラジカルは HCO_3^- から生成されていることがわかる。つぎに、溶質を DCO_3^- にかえてもまた単に $\text{CO}_3^{\cdot-}$ にしても同様の ESR 線が現われるが、 ^{13}C の溶質を照射すると ^{13}C の超微細分裂線が ESR スペクトルに生ずる。このような ^{13}C 分裂や ESR g 値ならびに ESR 線の幅は表 6 に示してある²²⁾。

γ 線照射により KBr disk 内で HCO_3^- から生ずる $\text{CO}_3^{\cdot-}$ は HCO_2^- からの $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の場合に比較してその収量が悪い²²⁾。たとえば、 0.05 mg のギ酸カリウムを 0.5 g の塩化カリウムに入れて、これを 450°C で 5 分熱すると最適量の HCO_3^- の単量体がえられて、その disk を照射すると約 10^{-4} mol の $\text{CO}_3^{\cdot-}$ が生ずるが、この量は $\text{CO}_2^{\cdot-}$ の場合の 10^2 倍少ない。すなわち、 $(\text{CO}_3^{\cdot-})$

27) T. Adl, E. Beahm, M. C. Hsiao, to be published.

表 6 ハロゲン化カリウムマトリックス内に隔離された $\text{CO}_2^{\cdot-}$ と $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ラジカルの ESR 結果の

マトリックス	g	線幅(gauss)	^{13}C 分裂(gauss)
$\text{CO}_2^{\cdot-}$ KCl	2.0005	14	133
KBr	2.0004	19	130
KBr(unheated)	2.0014	36	155
KI	2.0006	28	135
誤差	± 0.0003	± 1	± 1
$\text{CO}_3^{\cdot-}$ KCl	2.0113	3.7	12.0
KBr	2.0121	4.8	12.0
KI	2.0138	5.6	—
誤差	± 0.0003	± 0.3	± 0.5

注 a) 常温の実験結果。引用文献 22) と 26) 参照。

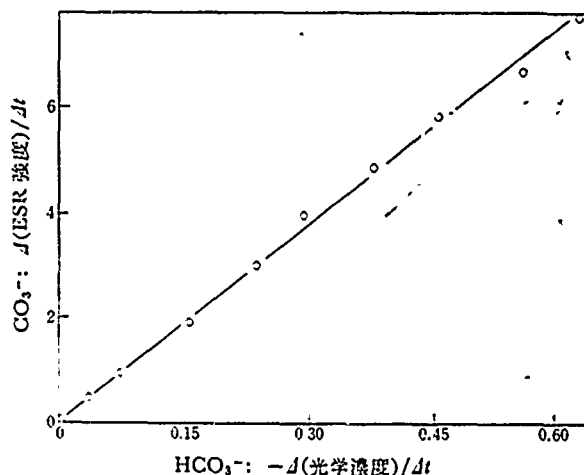


図 22 KCl マトリックス内における $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ラジカルの ESR スペクトルおよび HCO_3^- イオンの赤外吸収スペクトルとの強度関係

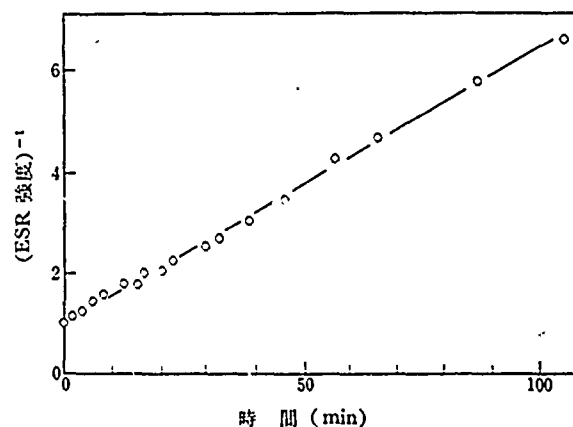


図 23 KCl マトリックス内における $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ラジカルの二次減少反応(KCl, 96°C)

のラジカルはマトリックス内で $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ほど安定でない。その崩壊は図 23 で示してあるように二次反応で起こる。この図の実験では温度が 96°C でありラジカルの半減期はわずか 17 分であった。崩壊反応の生成物は反磁性体であるから、この反応はラジカルの二量体化であると推定できる。KCl マトリックスで $70\sim 120^\circ\text{C}$ 間では速度定数は $1.8 \times 10^{10} \exp[-14.8\text{ kcal}/RT] (\text{mol/l})^{-1} \text{ sec}^{-1}$ である²²⁾。したがって 25°C で塩化カリウム中では半

減期が 44 時間となるが、 CO_3^{2-} の場合は同温度で 1 年以上の半減期をもっている。また CO_3^{2-} は KBr や KI マトリックス中ではよりはやく減少する。

CO_3^{2-} のラジカルを含む塩化カリウムの disk の温度を常温から徐々に低温にすると、その ESR 線の幅が最初は細くなる。しかし温度が -150°C 以下になると線幅はふたたび広くなり、そして液体窒素温度で線はついに 3 本に分裂する。これらの ESR 線から求めた g 値は 2.0067, 2.0088 と 2.0152 であるが、Chantry ら²⁸⁾によりギ酸カリウムの単結晶から観測された結果と大体一致している。このような分裂は KBr マトリックスでは見られなかった。塩化カリウムの場合 -150 から -190°C ぐらいの温度間では、 CO_3^{2-} の ESR 線の幅は Arrhenius 式の温度関係を示す。図 24 は KCl マトリックスのもので、この直線から活性化エネルギーは $1024 \pm 60 \text{ cal/mol}$ の barrier と求められた。KBr や KI マトリックスでも同様な直線がえられるが、活性化エネルギーは KCl マトリックスの場合よりかなり低い。

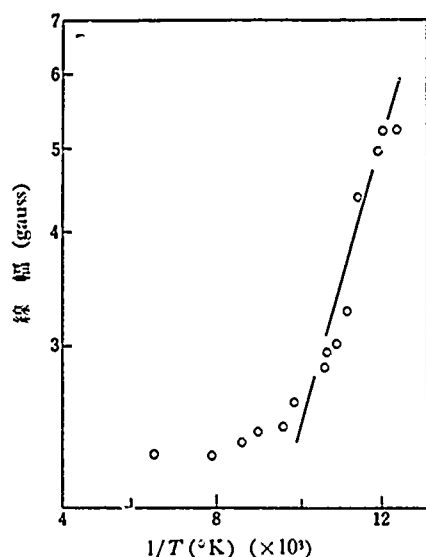


図 24 KCl マトリックス内における CO_3^{2-} ラジカルの ESR 線幅の温度による変化 ($\text{CO}_3^{2-}/\text{KCl}$)

4 総合的考察

4.1 溶質の分子環境

簡単な陰イオンのナトリウムまたはカリウム塩を臭化カリウムなどの粉末と混ぜ、それを加圧して disk にすると、その disk の最初の赤外吸収スペクトルはある程度粉末のまぜ方に影響される。たとえば粉末を混ぜる時間によって少し異なったスペクトルがえられたり、また粉末を freeze-dry 法でつくればその disk の赤外吸収が違ってくることもある。しかしこれらの disk をいったん加熱すると、溶質そしておそらく溶媒もそれぞれ disk 中に拡散して最後には同一のスペクトルがえられる。このようなスペクトルは何度も容易に再生することができるとはかたてなくその吸収帯の波数は各マトリックスにより一定の値をもっている。もっとも詳しく研究されたシアニ酸イオンの場合^{11,12)}にはこのような

disk からえられたスペクトルと OCN^- の doped single crystal²³⁾によって測定されたスペクトルとは完全に一致している。したがって disk 内での OCN^- イオンの分子環境は dope された単結晶の中の場合とまったく同じであるといえる。しかしながら disk はもちろんマトリックスの微結晶からなり、その多くの結晶は熱したあとでも OCN^- を含んでいないと想像される。結局 doped single crystal と disk との違いは後者は単に多くの dope された微結晶がばらばらな方向に圧縮されているにすぎない。実験の点から見れば、いうまでもなく disk 法でマトリックスの固溶体をつくる方が単結晶を品出することよりはるかに簡単である。その上 disk 法では分解温度の低い化合物の固溶体をもつくりうる可能性がある。このような特長があるにもかかわらず、多くの分光学者は固溶体の研究には disk を使用していない。

ギ酸イオンはその熱分解温度が余り低いのでハロゲン化アルカリの単結晶方法では研究できない。しかし 3.1 で述べたように disk 法ではこの化合物でも容易に固溶体ができる。そして OCN^- の場合のように、その赤外吸収の波数は表 1 のようにマトリックスにより特性振動数をもっている。しかしこのような固溶体の disk 中でギ酸塩の分子のまわりのイオンは全部マトリックスのイオンであると推定されるが、この分子環境はそれほど結晶性をもっていないと思われる。なぜならば、この溶質イオンがマトリックス内に溶けこんだのちのスペクトルの異常な変化はギ酸イオンの構造にも変化があることを証明しているからである。この分子構造の変化がどのようなものであるかは表 1 にある振動数の同位体効果により定量できる。 CO_2 の逆対称伸縮と CH 面内変角との振動数の同位体効果による変化は C_{2v} 対称の B_1 対称種に対する振動数の積の法則によく合うので、むしろギ酸イオンの対称性は普通のイオンと同様だとしてよい。そして CO と CH の原子間隔をそれぞれ 1.09 \AA と 1.25 \AA と仮定すれば、OCO の角度は 136° と計算できる¹⁰⁾。したがってカルボキシル基の原子価角にはかなりの変化がある。この結果は各赤外吸収帯のシフトの方向やその強度変化とも一致している。またむしろギ酸イオンの力の定数を近似的に計算してみると、CH 伸縮の力の定数は 4.3 から 3.8 mdyne/\AA に変化し、この結合の面内変角の力の定数は 1.3 から $1.4 \text{ mdyne-\AA/rad}^2$ と異なってくる。その上、CO 伸縮定数は 8.7 から 9.8 mdyne/\AA に増加する。

圧縮されたマトリックス内にトラップされた構造のむしろ HCO_2^- は熱力学的に不安定である。3.1 に前述したとおりに disk を数週間放置するとむしろ分子がある程度もとの構造にもどる。常温でのこの変化はおそいが、この現象により溶質イオンが固溶体をつくったときはマトリックスの微結晶の表面の近くに溶けこんでいると推定される。ギ酸イオンの熱分解反応(表 3)ならびに CO_3^{2-} ラジカルの減少速度(図 23)かとも二次反応となることなどの実験結果は溶質イオンがマトリックス結晶の中にあまり深く溶けこんでいないことを示す。

溶質分子が $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ や陽イオンを交換しないシュウ酸カルシウムのような大きいものになれば、その分子の周囲にあるイオンの整列状態はもっとみだれているであろう。この場合には図 12, 13 のように熱処理された disk のスペクトルはもとの disk のスペクトルと明らかに違っているが、そのバンドの波数はマトリックス

28) G. W. Chantry, A. Horsfield, J. R. Morton, D. H. Whiffen, *Mol. Phys.*, 5, 389 (1962).

*3 臭化カリウムに少量の OCN^- を添加して単結晶としたもの。引用文献 12)を参照。

を変えてもあまり変化せず、またそのバンドの幅も固溶体のものより一般的にかなり広い。溶質分子のすぐ近くのマトリックス分子の配列はある程度結晶状かも知れないが、ギ酸イオンの場合よりはるその結晶性が発達していないことは確かである。固体内における大きな溶質分子の環境はあるいは液体内の分子の瞬間的環境の構造に似ているかもしれない。しかし液体の場合よりもっと溶質分子の構造が disk の中でひずむことは予想できる(く5参照)。

各マトリックスと固溶体となった OCN^- の赤外吸収スペクトル¹⁰⁾と塩化カリウムに陽性された CO_3^{2-} イオンラジカルの ESR 吸収帯の温度変化¹¹⁾はさらに溶質イオンの分子環境について知見を与える。表 7 には 3 種のハロゲン化カリウムに溶解された OCN^- の基準振動の実測値とその調和振動数がならべてある。この結果によるとマトリックスを変えた場合に生ずる振動数のシフトは実測値を用いても、あるいは結合振動、倍振動の理論値から計算された調和振動数を使用しても同じような値がえられる。

表 7 ハロゲン化カリウムマトリックス内における OCN^- の基準振動数の

バンド	マトリックス (47°C)		
	KCl	KBr	KI
$\nu_1, 2\nu_1$	1297.5	1292.6	1288.3
Fermi Doublet	1210.6	1205.4	1200.6
ν_2	631.1	629.3	628.0
ν_3	2181.8	2169.6	2155.8
ω_1	1259.5	1254.0	1248.7
ω_2	639.1	636.9	635.5
ω_3	2230.2	2218.1	2201.1

注 a) ν = 実測値, ω = 調和振動数, 単位 cm^{-1} . 引文文献 11) から。

結晶マトリックスを変えても OCN^- のポテンシャルエネルギーの非調和定数はほとんど変化せず振動数のシフトは主としてポテンシャルの二次項によるものと結論できる。また disk の温度を低下したときにブルーシフトを示すことから、イオン間には引力よりも反発力の方が作用していると考えられる。さらに基準振動のバンドの幅は温度が下がると狭くなる。しかし CO_3^{2-} ラジカルの ESR スペクトルは逆に、図 24 に示されたように温度低下とともにその幅が広がる。そしてそのスペクトルが液体窒素温度で 3 本の線に分裂する現象は、KCl マトリックスに陽性されたこのラジカルは常温では割合に自由に回転していることを示唆する。この回転は温度が -150°C 以下になると凍結され、また液体窒素温度ではまったく静止する。したがって図 24 のような Arrhenius 式のエネルギーはこの回転に対する障壁と見ることができ。このような解釈によると、KBr マトリックスでは陰イオンの空孔は KCl のマトリックスにくらべて大きいので barrier はかなり減少するものと推定される。実際の実験結果はそれとおりであり、前に述べたように臭化カリウム内では CO_3^{2-} の ESR スペクトルは液体窒素温度でも分裂しない。

4.2 TGA 法と disk 法の比較

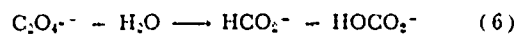
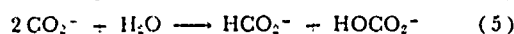
赤外分光法に用いるハロゲン化アルカリ disk を固体の化学反応の研究さいのマトリックスとして使用するには、TGA 法に起こる多くの実験的困難や問題を省くことと大きくは 3.2 に述べたように、原理により十分に証明されていると思う。とくに、disk 内

で起こっている化学反応を赤外吸収スペクトルで観測すれば、直接に反応性、生成物および中間体などの温度変化を測定できる。そして各分子のいくつかの吸収帯から数個の反応速度定数を求めることができ、それにより実験結果やその解釈に矛盾があるか否かを確かめることもできる。disk による実験法はギ酸カルシウムやシュウ酸カルシウムの場合のように TGA 法と同一の結果を与えるばかりでなく TGA に不適当な反応、たとえば異性化反応や重合反応のような研究もできる。もし TGA 実験に直接 disk を用いれば(く10 参照)、融点の低い元素不適合であった化合物も調べることが可能になり、また強く発熱したり吸熱する反応により TGA 装置の温度が急激に変化することを防止することもできる。たとえばマトリックスにうすめていないギ酸カルシウムやシュウ酸カルシウムの TGA から求めた反応速度定数はいつも赤外吸収スペクトルからえた値より大きい。これらの化合物を KBr disk に入れて TGA の実験をすると赤外と同一の結果がえられる。また(く6)のように異なった二つのスペクトルを生じた結晶の表面による作用もおそらく disk により減少してきであろう。一般に disk によりえた化学反応の結果は、気相や液相から求めた結果とそれほど相違しないことは disk が単に便利な反応容器にすぎないことを示す。

しかし disk の実験方法にも制限はもちろんある。たとえばハロゲン化アルカリの disk は普通 650°C ぐらいよりも高く熱することができないので、固火物の化学的研究は disk では困難であろう。しかし試みて示してあるように BH_4^- の酸化が KBr disk 内で起こり、その生成物 BO_2^- イオンがさらに重合したことから見れば、あるいは固火物が合成される段階の素反応は disk 内でも研究できそうである。disk 法にあるもう一つの欠点はいつもハロゲンイオンがマトリックスとして存在していることで、このために普通の disk では研究できない反応もあると思う。しかしこういう場合にはハロゲン化アルカリ以外のマトリックスを使用できないこともない。ただその新しいマトリックスが適当なスペクトル長域に「透明」を持っていなければそれで十分である。このような新しい各種のマトリックスの研究は今後行なう必要がある。

4.3 CO_3^{2-} イオンラジカルの化学

ギ酸塩、シュウ酸塩や炭酸水素塩の各イオンの熱分解反応の研究により種々の興味ある変わった化学反応が disk 内で起こっていることがわかった。これらの反応は CO_3^{2-} ラジカルに関するものであると思われるが、現在までの実験結果によるいくつかの生成物を与える。



反応(3)はギ酸イオンの熱分解のさいに必ず炭酸水素イオンが観測されたことに基づくものである¹⁰⁾。この副生成物は主として最初の熱処理のときに現われ、その収量は酸素ガス中でねった disk を使用した場合の方が多い。また DCO_2^- を分解すれば DOC_2^- が現われる。(く15)は反応(4)の例である^{20,21)}。この反応は一次で進行し、また方程式(3)の逆反応である^{20,21)}。反応(5)と(6)は大体同じものであり、前者はギ酸イオンの分解で、後者はシュウ酸イオンの分解で、後者は $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオンの熱分解のと

と HCO_2^- は、 CO_2 と H_2O の間のイオンの濃度の異なる反応(6)よりもよく起こる。反応(6)は反応(3)と同様に、熱処理によりよく生ずる。

CO_2^- ラジカルは HCO_2^- のモノマーをアーク照射すると少々 disk 内に現われる。しかし、このとき、主要な生成物は CO_3^- ラジカルであり(4, 22 参り)、このラジカルは前に述べたように二次反応で減少する。酢酸イオンを KBr disk としてアーク照射しても CO_2^- ラジカルがトラップできるが、そして酢酸イオンの熱分解反応は HCO_2^- よりもよく成り代わっている。この反応は一次反応であり約 26 kcal/mol の活性化エネルギーを要している。

KBr disk 法により CO_2^- イオンラジカルの化学的性質の他に、この分子の物理的性質も求まることができた。このラジカルの対称性は C_{2v} であると仮定できるから、 CO_2 逆対称伸縮振動の同位体効果により分子の原子価角を計算することができ、その結果は 127° となり、この値は以前 Morton²⁹⁾が ESR 結果から計算した値とよく一致している。 CO_2^- の赤外吸収スペクトルには 1671cm^{-1} にある強いバンドのほかに 1424cm^{-1} と 819cm^{-1} にごく弱い吸収帯がある。後者の両バンドはあまり強度が強くないのでラジカル。ESR スペクトルとの図 19 のような関係は確かめられないが、その振動数は CO_2 対称伸縮振動と変角振動としては適当である。もしラジカル内の CO 原子間隔を酢酸イオンの場合と同様に 1.25\AA とすれば、伸縮力、定数と変角の力の定数とはそれぞれ 8.42mdyne/\AA と $3.23\text{mdyne-\AA/rad}^2$ と計算できる。これらの値は酢酸イオンの力の定数とはほぼ同じである。最後に、紫外吸収スペクトルに弱く現われた $365\text{m}\mu$ のバンドのピーク分子吸光係数は $88(\text{mol/l})^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ である。

4.4 不純物の問題

ハロゲン化アルカリの disk を熱した場合によく不純物として現われる簡単なイオンの赤外吸収スペクトルを表 1, 2, 5 と 7 に示す。この中、もっともよく観測されるものは OCN^- イオンである。著者が disk とした有機および無機化合物のほとんど全部が熱処理後 OCN^- の特徴である 2170cm^{-1} のバンドを示した。この不純物はアンモニウムイオンまたはアミン化合物と炭酸塩またはカルボキシル基を含む化合物から熱分解によ

て生ずる。たとえば、 NH_4^+ イオンと HCO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_2^- , CH_3CO_2^- などのいずれかとともに KBr disk 内で熱するとすぐ OCN^- が生ずる。又は OCN^- イオンの基準振動解析に必要な同位体を含む分子は disk 内で NH_4^+ の同位体イオンと CO_3^{2-} の同位体イオンを熱することによって合成した¹⁰⁾。freeze-dry 法などに用いる蒸留水も OCN^- が生ずる原因となることもある。たとえば、KBr disk を新しくつくった蒸留水とすぐ freeze dry を行なえばその disk を熱しても OCN^- は現われない。しかし freeze-dry の水溶液を数日実験室の空気にさらすとそれからつくった disk は熱処理後 OCN^- のスペクトルを示す³⁰⁾。

一塩基酸または多塩基酸の塩を disk 内で熱分すると、必ず炭酸水素塩と酢酸塩とのイオンが不純物として発生する。この場合には二酸化炭素もよく disk 内にトラップされる。Bent と Crawford³¹⁾はすでにこのようにしてトラップされた二酸化炭素の赤外吸収スペクトルを発表している。キ酸塩やシュウ酸塩の熱分解の場合のように一酸化炭素が発生すると、このガスは disk 内で炭素と二酸化炭素とに不均一化するようである。したがって有機酸塩が内部で分解された disk はいつも黒ずんだ色を呈する。普通一酸化炭素は disk 内にトラップできないが、マンガンイオンのような金属イオンが disk の中にあるは一酸化炭素も隔離されることもある。

BO_2^- イオンは試薬級のマトリックス塩を熱するときとき観測されるが、このイオンは水の場合のように困難な問題ではない。一般の disk のつくり方では、完全に水をのぞくことはできないが、もしこの disk を 50°C ぐらいで熱すると disk 内にトラップされた水のほとんどのぞかれる。そして図 2 のように 3μ にある吸着水の赤外バンドが熱したのちの disk では見られない場合が多い。また圧縮 die から取り出した直後の disk はその表面に水がつきやすいが、この水も熱によりすぐ取り除かれる。

終りに東京大学理学部化学教室に滞在中に種々とお世話になった島内武彦教授、中川一朗助教授、ならびに研究室の方々に厚くお礼申しあげる。また本論文を書くにあたり原稿を詳細に訂正して下さった中川一朗、大西孝治 両博士に感謝する。この研究は National Center for Radiological Health (U. S. Public Health Service) と Directorate of Chemical Science (U. S. AFOSR) により支持されたものである。

29) E. Beahm, Ph. D. Thesis research in progress, The Pennsylvania State University.

30) J. R. Morton, *Chem. Rev.*, 64, 153 (1964).

UNCLASSIFIED

DOCUMENT CONTROL DATA - R & D

1. ORIGINATING AGENCY (Name, address, and author) Pennsylvania State University Department of Chemistry University Park, Pennsylvania 16802			2a. REPORT SECURITY CLASSIFICATION Unclassified	
3. REPORT TITLE CHEMICAL REACTIONS IN IONIC MATRICES				
4. DESCRIPTIVE NOTES (Type of report and inclusive dates) Scientific-----Interim				
5. AUTHOR(S) (First name, middle initial, last name) I. C. Hisatsune				
6. REPORT DATE August 1969		7a. TOTAL NO. OF PAGES 14		7b. NO. OF REFS 30
8a. CONTRACT OR GRANT NO. AF-AFOSR-67-0907A		9a. ORIGINATOR'S REPORT NUMBER(S)		
b. PROJECT NO. 9536		9b. OTHER REPORT NO(S) (Any other numbers that may be assigned this report) AFOSR 69-2041TR		
c. 61102F				
d. 681303				
10. DISTRIBUTION STATEMENT 1. This document has been approved for public release and sale; its distribution is unlimited.				
11. SUPPLEMENTARY NOTES JOURNAL Nippon Kagaku Zasshi V89 N12 pp1143-1156 December 1968			12. SPONSORING MILITARY ACTIVITY AF Office of Scientific Research (SRC) 1400 Wilson Blvd. Arlington, Virginia 22209	
13. ABSTRACT <p>Pressed alkali halide disks, which are used commonly to obtain the infrared spectra of solid compounds, are found to be convenient matrices in which solid state chemical reactions of organic and inorganic ions can be examined. These reactions can be induced thermally or by irradiation, and their kinetics can be followed spectroscopically. In thermal decomposition reactions involving weight changes, the kinetic results obtained with these disks by infrared spectroscopy agree with those from the thermogravimetric analysis. In gamma irradiation studies, ion free radicals are trapped readily in these disks even at room temperature, and the decay of these radicals can be followed by electron spin resonance spectroscopy. When the concentrations of these radicals are sufficiently great, their chemistry as well as their absorption spectra can be investigated. Experiments carried out to date indicate that the use of pressed disks can extend the field of solid state chemical kinetics and matrix isolation studies.</p>				

DD FORM 1 NOV 63 1473

UNCLASSIFIED
Security Classification